

Proyecto Fin de Carrera

Combustión de carbón con captura inherente de
CO₂ con un transportador de oxígeno basado en
un residuo industrial

Autor/es

Gonzalo Ferrer Enciso

Director/es y/o ponente

Teresa Mendiata Negredo
Alberto Abad Secades
María Pilar Aznar Villacampa

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
2012

Combustión de carbón con captura inherente de CO₂ con un transportador de oxígeno basado en un residuo industrial

RESUMEN

El proceso Chemical Looping Combustion (CLC) es un método de captura de CO₂ por combustión sin N₂ en el que la combustión se realiza aportando el oxígeno necesario para la reacción por medio de un transportador de oxígeno. Este transportador de oxígeno, generalmente un óxido metálico, circula entre dos reactores: en uno de ellos se lleva a cabo su reducción junto a la combustión del combustible, y en el otro su oxidación. En la actualidad, la mayoría de las instalaciones experimentales utilizan dos reactores de lecho fluidizado interconectados. En este proyecto se estudiará el proceso CLC con carbón con un tipo de transportador de oxígeno basado en un residuo industrial. Además, a modo de comparación se han utilizado dos transportadores de distinta procedencia (uno sintético y el otro a partir de un mineral). El estudio se centra en la conversión del char en presencia del transportador de oxígeno, ya que ésta es la etapa limitante para obtener elevadas eficacias de captura en el proceso. Se han utilizado tres tipos de char de carbón distintos que han sido preparados por pirólisis de carbón. Se llevaron a cabo experimentos en un reactor de lecho fluidizado en el que se alternaron la reducción y la oxidación del transportador. Para la oxidación, se pasó un flujo de aire por el reactor. Para la reducción, se pasó un flujo de H₂O o CO₂ como agente gasificante por el reactor y se alimentó char de carbón como combustible. Durante la reducción, se producen dos reacciones en serie: la gasificación del char y la combustión de los gases de gasificación. Cada experimento se ha realizado para varias condiciones de operación distintas, a fin de poder analizar cómo afecta cada una de ellas en el proceso y a cada transportador en particular. El estudio se ha llevado a cabo analizando la velocidad de conversión instantánea de char y la eficacia de combustión para cada uno de los transportadores bajo distintas condiciones de operación. Finalmente, se ha realizado un estudio teórico de la posible aplicación al diseño en una planta CLC con los distintos transportadores utilizados.

ÍNDICE

| | |
|---|-----------|
| Resumen | 3 |
| Introducción | 7 |
| La importancia del CO ₂ sobre el efecto invernadero | 7 |
| Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (<i>Chemical Looping Combustion</i> - CLC) | 10 |
| Transportadores de oxígeno basados en hierro | 13 |
| Contexto y objetivos | 15 |
| Procedimiento experimental | 17 |
| Transportadores de oxígeno | 17 |
| Combustible | 20 |
| Metodología experimental | 21 |
| Resultados | 25 |
| Evaluación de los resultados | 25 |
| Experimentos con un mineral de hierro como transportador | 27 |
| Experimentos con un residuo de bauxita como transportador | 32 |
| Experimentos con un material sintético basado en hierro como transportador | 37 |
| Aplicación al diseño | 41 |
| Conclusiones | 47 |
| Bibliografía | 49 |
| Anexo I | 51 |

1 INTRODUCCIÓN

1.1 La importancia del CO₂ sobre el efecto invernadero

El efecto invernadero es un fenómeno por el cual determinados gases de la atmósfera terrestre retienen parte de la energía recibida por la radiación solar [1]. El aumento reciente de la concentración de parte de estos gases de efecto invernadero (GEI) se traduce en una mayor dificultad en la energía infrarroja desprendida por la Tierra para escapar al espacio, lo que genera un aumento de la temperatura superficial. Existen indicios que vinculan el fenómeno del cambio climático al aumento de concentración de gases de efecto invernadero (GEI) generados por las actividades humanas [2].

El principal gas de efecto invernadero es el CO₂, aunque también contribuyen notablemente el CH₄, el N₂O, y los CFC's. Para comparar la contribución de cada gas al efecto invernadero, se define el "potencial de calentamiento global" referido al incremento en la temperatura de la superficie producida por unidad de masa del gas en comparación con la misma cantidad de CO₂. En la Tabla 1.1 se muestran los potenciales de algunos de los GEI más importantes. De todas formas, será mucho más importante tener en cuenta el ritmo de emisión de cada gas. El CO₂, por ejemplo, tiene el menor potencial de calentamiento global, sin embargo su contribución relativa al calentamiento global es del entorno al 80% debido a las grandes cantidades en que se emite [2].

Tabla 1.1: Potencial de calentamiento global para varios gases antropogénicos [3].

| Gas invernadero | Potencial de calentamiento global para varios horizontes temporales | | |
|------------------|---|----------|----------|
| | 20 años | 100 años | 500 años |
| CO ₂ | 1 | 1 | 1 |
| CH ₄ | 72 | 25 | 7,6 |
| N ₂ O | 289 | 298 | 153 |
| CFC | 12000 | 14800 | 12200 |
| SF ₆ | 16300 | 22800 | 32600 |

Una gran parte de todo el CO₂ que se emite a la atmósfera corresponde al producido en la generación de energía. En la Comunidad Europea esta emisión supone más del 38% como puede verse en la Figura 1.1. Es por lo tanto muy importante reducir las emisiones en este sector. Una de las posibles medidas para la disminución de estas emisiones es la captura y almacenamiento de CO₂.

Emisiones de CO₂ por sectores: EU-27 (Contribución sobre la emisión total de CO₂ en 2007)

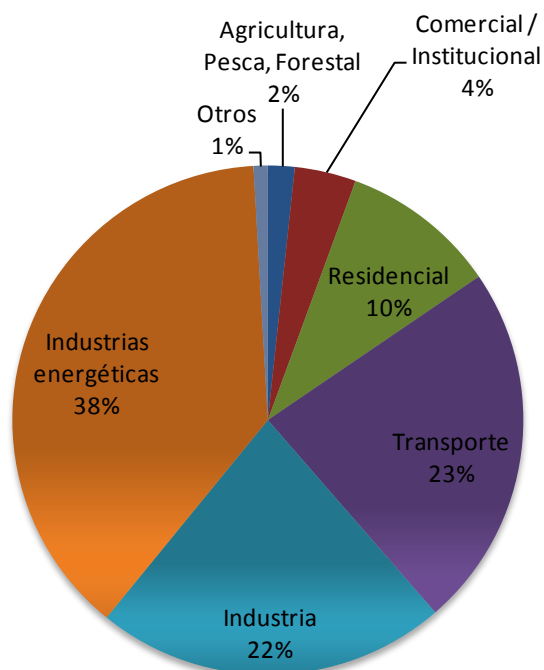


Figura 1.1: Emisiones de CO₂ por sectores en la Comunidad Europea en 2007. [4]

La captura y almacenamiento de CO₂ consiste en la separación del CO₂ que contenga una corriente de gases, el transporte de este CO₂ a un lugar de almacenamiento y su aislamiento de la atmósfera a largo plazo (de siglos a milenios). Los sistemas de captación de CO₂ pueden ser posteriores a la combustión, previos a la combustión o por combustión con O₂. La concentración de CO₂ en el flujo de gas, la presión de flujo de gas y el tipo de combustible son factores importantes para la selección del sistema de captación.

En la Figura 1.2 se muestra un esquema con los diferentes sistemas de captación de CO₂.

SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE CO₂ POSTERIORES A LA COMBUSTIÓN

Los sistemas de captación posterior a la combustión separan el CO₂ de los gases de combustión producidos por la combustión del combustible primario en aire, utilizando normalmente un solvente líquido. Estos procesos de captura se encontrarían actualmente disponibles utilizando métodos químicos con solventes orgánicos como la monoetanolamina. Tienen una penalización energética muy grande, ya que la separación CO₂-N₂ se realiza a presión atmosférica y la corriente de CO₂ está muy diluida (en torno al 3-15%).

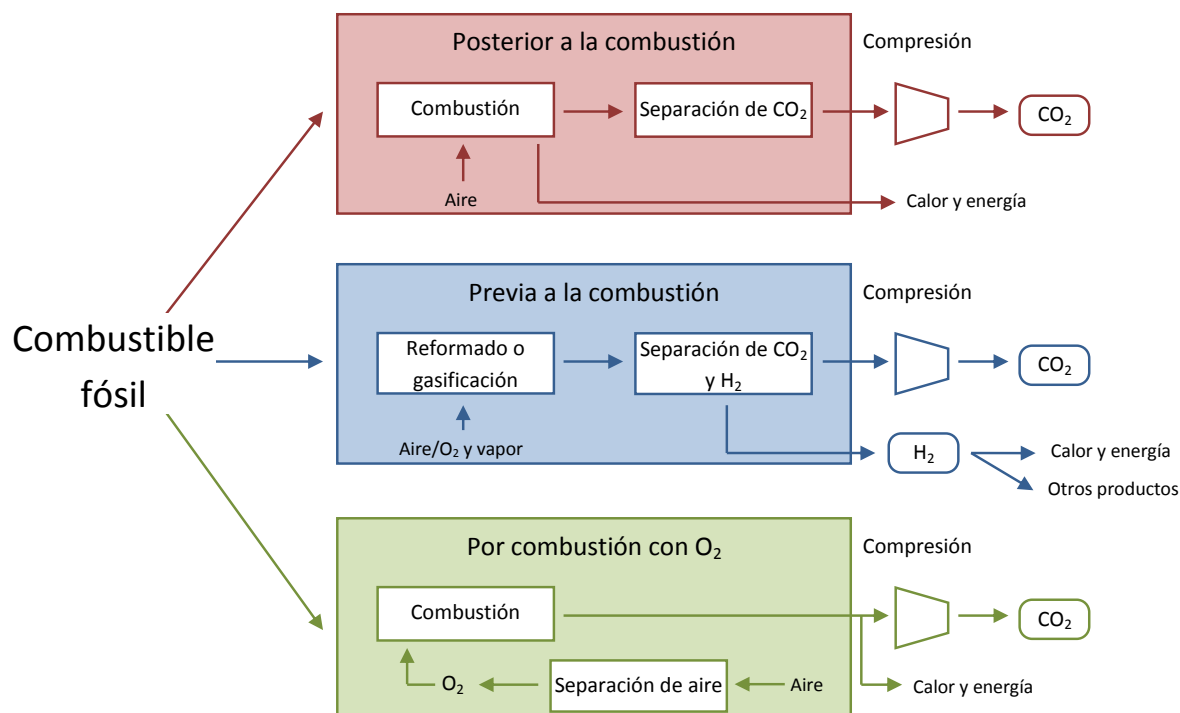


Figura 1.2: Esquema general de los distintos tipos de captación de CO₂
SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE CO₂ PREVIOS A LA COMBUSTIÓN

En los sistemas de captación previos a la combustión se procesa el combustible primario en un reactor con vapor de agua, aire u oxígeno para producir una mezcla que consiste en CO e H₂, principalmente. Mediante la reacción de CO con el vapor en un segundo reactor se produce hidrógeno adicional y CO₂. La separación de CO₂-H₂ es a presiones altas y con una concentración de CO₂ alta, y obtiene como resultado H₂ que puede utilizarse como combustible.

SISTEMAS DE CAPTACIÓN DE CO₂ POR COMBUSTIÓN CON O₂

Estos sistemas utilizan oxígeno en lugar de aire para la combustión del combustible primario. Se obtiene así una corriente de salida constituida básicamente por vapor de agua y CO₂. El vapor de agua se elimina fácilmente por enfriamiento y condensación y se obtiene por lo tanto una corriente con una concentración muy alta de CO₂. El problema de este método es la alta penalización energética que supone el separar criogénicamente el O₂ del aire para obtener el oxígeno necesario para este tipo de combustión. Se encuentran en desarrollo sistemas de separación de oxígeno del aire que no posean la elevada penalización energética de la unidad criogénica de separación del aire. Entre ellos se encuentran la separación por membranas o la tecnología de combustión con transportadores sólidos de oxígeno, conocida como “*Chemical-Looping Combustion*” (CLC).

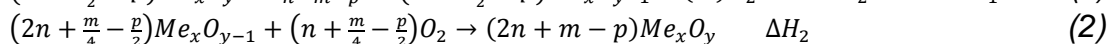
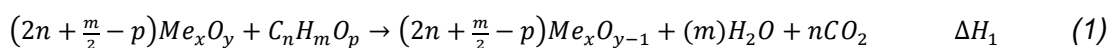
TRANSPORTE Y ALMACENAMIENTO DE CO₂

Una vez capturado el CO₂, y siempre que la planta en la que se produce y captura el CO₂ no se encuentre junto al lugar de almacenamiento, este CO₂ debe ser transportado a su destino. Lo más común es transportarlo mediante gaseoductos, una vez comprimido a una presión mayor a 8 MPa. Puede ser también transportado en buques. De hecho, el transporte en buques cisterna puede ser el método más

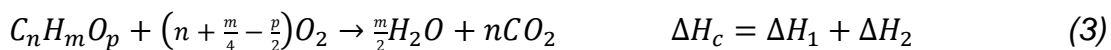
económico cuando se trata de transportarlo a largas distancias. En cuanto al almacenamiento geológico del CO₂, se consideran principalmente tres tipos de formaciones geológicas: yacimientos de petróleo y gas, formaciones salinas profundas y capas de carbón inexplorables [5]. Los tres casos consisten en inyectar el CO₂ en forma condensada en una formación rocosa subterránea.

1.2 Combustión con transportadores sólidos de oxígeno (CLC)

Dentro de los métodos de captura de CO₂ por combustión sin N₂ se encuentra el proceso *Chemical Looping Combustion (CLC)*. Es una nueva tecnología que se considera como una alternativa eficiente energéticamente para la captura de CO₂. Básicamente, consiste en llevar a cabo la combustión aportando el oxígeno necesario para la reacción por medio de un TO, generalmente un óxido metálico, evitando el contacto directo entre el aire y el combustible [6]. Este transportador circula entre dos reactores: el reactor donde se lleva a cabo la reducción del óxido metálico (reactor de reducción) y el reactor donde se lleva a cabo su oxidación (reactor de oxidación). Actualmente, la mayoría de las plantas experimentales que se utilizan para llevar a cabo el proceso CLC utilizan dos reactores de lecho fluidizado interconectados [7]. Se muestra un esquema del proceso CLC en la Figura 1.3. En el reactor de reducción, el óxido metálico (Me_xO_y) es reducido a metal (Me) o a una forma de óxido metálico más reducida que la anterior (Me_xO_{y-1}). Es en este reactor donde se introduce el combustible para que se produzca la combustión, que da como resultado una corriente de CO₂ y H₂O. Tras separar el H₂O por condensación, se obtiene únicamente una corriente de CO₂ concentrado, listo para ser transportado y almacenado. A continuación, el sólido pasa al reactor de oxidación, donde se oxida pasando una corriente de aire para recuperar el óxido metálico inicial. El óxido regenerado está listo para comenzar el ciclo de nuevo. La corriente de salida de este reactor contiene N₂ y algo de O₂ si se usa en exceso. Las reacciones llevadas a cabo en cada reactor son por tanto las siguientes:



La suma de las entalpías de ambas reacciones, es igual a la entalpía de combustión directa, por lo que la energía obtenida en el proceso CLC es la misma que en un proceso de combustión convencional:



Además, al no tener que separar el CO₂ del N₂, no existe penalización energética, por lo que la eficacia es muy alta en comparación con otros métodos de captura de CO₂.

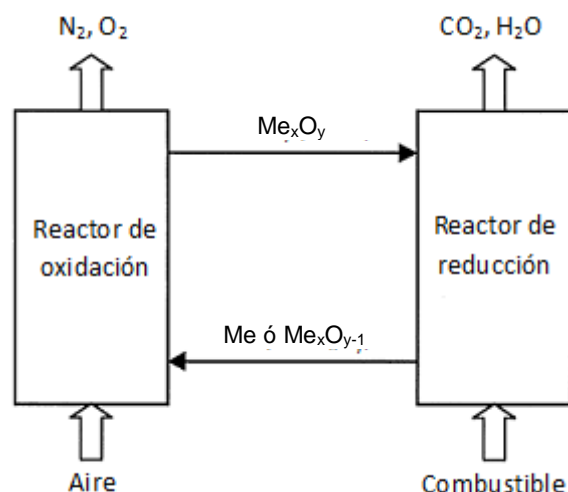
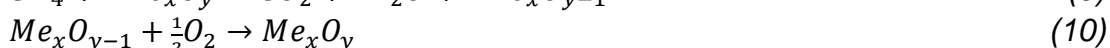
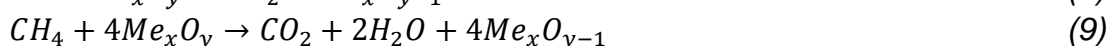
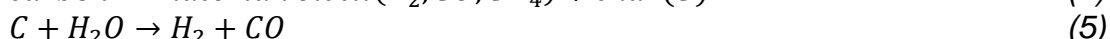
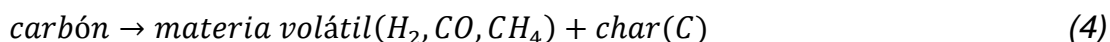


Figura 1.3: Esquema del proceso CLC

En el presente proyecto se estudiará el proceso CLC con carbón, esto es, combustible sólido. Para el caso del proceso CLC con combustible sólido existen dos posibilidades. La primera, llamada *Chemical Looping Combustion* alimentada con gas de síntesis (*Syngas-CLC*), consiste en realizar la gasificación del carbón previamente e introducir a continuación el gas producido en el sistema CLC. Esta opción puede alcanzar una eficacia entorno al 5-10% superior a la de un ciclo combinado similar con la tecnología de captura de CO₂ convencional [8]. Sin embargo, la gasificación del carbón debe realizarse con oxígeno, por lo que se requiere de una unidad de separación de aire. La segunda posibilidad, llamada *Chemical Looping Combustion* con gasificación *in situ* (*iG-CLC*), es la combustión directa del carbón en el proceso CLC: se mezcla el carbón con el transportador de oxígeno en el reactor de reducción el cual se fluidiza con un agente gasificante (H₂O o CO₂). Los gases producidos en la gasificación de carbón reaccionan con el TO en el propio reactor de reducción. El proceso se muestra en las reacciones 4-9. Finalmente el TO reducido, Me_xO_{y-1}, pasa al reactor de oxidación, donde se oxida, quedando listo para un nuevo ciclo como se indica en la reacción 10.



Para la *iG-CLC*, se ha identificado a la gasificación como la reacción limitante del proceso [9, 10,11]. Por ello, parte del char puede salir del reactor de reducción sin convertir. Esto conllevaría una pérdida de la eficacia de captura, ya que el char no convertido se quema en el reactor de oxidación. El CO₂ de esta combustión saldría junto con el N₂ del aire y no sería capturado. Para evitar la entrada de char en el reactor de oxidación el proceso *iG-CLC* requiere de un sistema de separación de char entre ambos reactores. En esta unidad se separa el char del TO para volverlo a introducir en el reactor de reducción.

El proceso *iG-CLC* se ha llevado a cabo en un sistema en continuo a distintas escalas. Cuadrat y col. [11, 12] analizó el efecto de distintas condiciones de operación sobre la eficacia de combustión y captura del proceso en una planta de 500 W_{th}. *Berguerand* y *Lyngfelt* [13, 14] determinaron en una planta de 10 kW la importancia del sistema de separación de carbón y de elevadas temperaturas (1000 °C) en el reactor de reducción para obtener altas eficacias de captura de CO₂. Shen y col. [15] analizó la combustión de biomasa en un reactor de 10 kW_{th}. Actualmente se encuentra en desarrollo una planta para la combustión en CLC de 1MW en la Technische Universität Darmstadt [16].

El transportador de oxígeno es un elemento clave en el proceso *CLC* y su correcta elección es muy importante para obtener los mejores resultados posibles. Para ello, será fundamental fijarse en los siguientes factores:

- Combustión completa a CO₂ y H₂O para obtener la máxima cantidad de energía y capturar la mayor cantidad de CO₂ posible.
- Elevada capacidad de transporte de oxígeno, para reducir la cantidad de sólido circulante.
- Reactividad elevada y mantenida a través de los ciclos, tanto en la reacción de reducción como en la de oxidación, para reducir la cantidad de sólido necesario en los reactores y la renovación del material.
- Resistencia a la atricción para evitar la pérdida de sólido por elutriación.
- Baja o nula deposición de carbono.
- No presentar problemas de defluidización o aglomeración.
- Coste de los materiales y de la preparación del transportador de oxígeno.
- Respetuoso con el medio ambiente.

Se han desarrollado una gran cantidad de transportadores de oxígeno [7], la mayoría de ellos sintéticos. En éstos, un óxido metálico (CuO, Fe₂O₃, NiO, Mn₃O₄) se impregna sobre un soporte inerte, como por ejemplo la alúmina o el óxido de titanio. En el caso de la combustión *CLC* con combustible sólido, es habitual perder sólido circulante durante el proceso junto con las cenizas. Por ello es interesante que el coste del transportador sea el mínimo posible. Las investigaciones que se están realizando en la combustión de sólidos están encaminadas a encontrar cada vez materiales más baratos y sin impacto ambiental, por lo que se está estudiando el uso de, por ejemplo, minerales de hierro, manganeso, o residuos industriales como TO.

1.3 Transportadores de oxígeno basados en hierro.

Los TO basados en hierro son una buena elección gracias a su bajo coste y a su compatibilidad medioambiental, ya que no son tóxicos [17]. Además, son varios los trabajos que han demostrado que los TO basados en Fe tienen suficiente reactividad para trabajar en condiciones atmosféricas [18] o bajo presión [19]. Otras ventajas son la baja tendencia a la formación y deposición de carbón por la reacción de Boudouard (ver ecuación 11) y la no formación de sulfatos trabajando con gases que contengan sulfuros [20].



La reducción del óxido de hierro, Fe_2O_3 , puede llevarse a cabo en distintas extensiones para terminar en Fe_3O_4 , FeO o Fe . Dependiendo de la transformación, la capacidad de transporte de oxígeno será diferente. La capacidad de transporte de oxígeno del óxido queda definida por la ecuación 12:

$$R_O = \frac{m_o - m_r}{m_o} \quad (12)$$

donde m_o es la masa de material activo en forma oxidada y m_r en forma reducida. Para la transformación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}$, R_O es un 30% del peso, para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ un 10% y para $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ un 3,3% [7]. Sin embargo, sólo debe tenerse en cuenta la transformación $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ con vistas a la aplicación en procesos *CLC*, ya que transformaciones a FeO o Fe se traducirían en una disminución de la pureza del CO_2 obtenido en el reactor de reducción debido al incremento de las concentraciones de CO y H_2 de acuerdo a la termodinámica [20]. Además, la oxidación con aire de FeO a Fe provoca problemas de aglomeración [21].

Existen estudios previos utilizando minerales de hierro o residuos industriales de hierro como TO para *CLC* con combustible fósil [22] donde se muestra el comportamiento de un mineral con alto contenido en Fe como TO para *CLC* en condiciones atmosféricas obteniendo resultados satisfactorios. También se ha estudiado su comportamiento en atmósfera presurizada [23].

En cuanto a los TO sintéticos, se ha observado gran reactividad para el H_2 y el CO , siendo menor para el CH_4 tanto a condiciones atmosféricas como presurizadas [14, 15].

En este proyecto se estudiarán 3 tipos de TO basados en Fe: un TO obtenido a partir de un residuo industrial del uso de la bauxita llamado *red mud*, un TO obtenido a partir de una mena de mineral de hierro y un TO obtenido de forma sintética.

El *red mud* es un residuo proveniente del proceso de obtención de la alúmina a partir de la bauxita (Proceso Bayer). Aunque sus características dependen de cómo haya sido procesada la bauxita, por lo general tiene un contenido en Fe_2O_3 que puede ir del 15 al 57% [24]. En estudios previos [25] se ha probado que tiene una alta reactividad frente al H_2 y algo menor hacia el CO y el CH_4 , todos ellos gases presentes en la gasificación del carbón. Los valores de velocidad de reacción observados son próximos a los de TO de Fe sintéticos.

2 CONTEXTO Y OBJETIVOS

Este proyecto se ha realizado en el Instituto de Carboquímica (ICB), perteneciente al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), en el departamento de Energía y Medio Ambiente, y más concretamente en el grupo de Combustión y Gasificación. Su investigación está orientada fundamentalmente hacia la generación sostenible de energía a partir de recursos fósiles y renovables. Dicho grupo trabaja actualmente en reducir las emisiones de CO_2 procedentes de sistemas de combustión, así como en la producción de H_2 sin emisiones de CO_2 .

Entre las líneas de investigación del grupo, se encuentra la de captura de CO_2 mediante Chemical Looping Combustion y Chemical Looping Reforming, que principalmente se ha centrado en procesos *CLC* con combustible gas, pero que recientemente está investigando *CLC* con combustibles sólidos. Precisamente en esta línea se está llevando a cabo el proyecto ENE2010-19550, titulado “CAPTURA DE CO_2 EN LA COMBUSTION DE CARBON CON TRANSPORTADORES SOLIDOS DE OXIGENO”, perteneciente al Plan Nacional de I+D+i y dentro del cual se engloba el Proyecto Fin de Carrera que aquí se presenta.

El principal objetivo del presente proyecto es estudiar la idoneidad de un residuo industrial basado en Fe para ser usado como TO en un proceso *iG-CLC*. Conjuntamente y a modo de comparación, se analizarán también otros dos tipos de transportadores basados en Fe: un mineral y un transportador sintético.

Para ello, se plantea el siguiente plan de trabajo que permite alcanzar el objetivo principal:

- Estudio del efecto del TO en la gasificación de carbón en lecho fluidizado.
- Estudio de la reactividad del TO frente a los productos de la gasificación del carbón.
- Observación de la influencia de cambios en la temperatura, el tipo de carbón o el tipo de agente gasificante sobre la eficacia de gasificación y combustión.
- Estudios del comportamiento del TO tras varias horas de trabajo.
- Comparación de los resultados obtenidos con los TO mencionados.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se presentarán a continuación los tratamientos para la preparación de los TO y del combustible utilizado así como una descripción de los experimentos realizados para la realización del plan de trabajo y la consecución de los objetivos.

3.1 Transportadores de oxígeno

Como se ha visto, dos factores muy importantes a la hora de elegir el material para un transportador de oxígeno son el coste económico y su compatibilidad medioambiental. Los TO basados en hierro son por lo tanto una muy buena opción a la hora de elegir. Si además el TO proviene de un residuo, la opción es óptima ya que no sólo se reduce el coste al mínimo, sino que además se consigue darle una utilidad a un desecho que de otra forma habría que tratar y gestionar. Durante la realización del presente proyecto se han realizado diversos experimentos con *red mud*, que como ya se ha explicado es un residuo industrial proveniente de la obtención de alúmina con un alto contenido en óxido de hierro. El *red mud* utilizado fue suministrado por Alcoa Europe-Alúmina Española S.A. Se realizarán también experimentos con un TO proveniente de una mena de mineral proporcionado por Promindsa, y con un TO sintético.

3.1.1 Tratamiento previo / Preparación de los transportadores

Para la realización del proyecto, fue necesario preparar previamente los transportadores de oxígeno.

En la preparación del TO a partir de *red mud* (TO_residuo) lo primero que se hizo fue molerlo para obtener el tamaño de partícula adecuado. La naturaleza de la muestra hizo adecuado el uso de una trituradora de mandíbulas. Tras esta primera molienda, la muestra fue molida nuevamente en un molino de bolas hasta conseguir el tamaño adecuado para las condiciones experimentales. A continuación, debe tamizarse para delimitar este tamaño. Conocido el flujo de gas que va a pasar por el lecho, y teniendo en cuenta la densidad del material, se busca un tamaño de partícula tal que la velocidad del flujo esté entre la velocidad de mínima fluidización y la velocidad de arrastre. En este caso, se utilizará un lecho formado por partículas de 150 a 300 μm . Finalmente se calcina en una mufla durante 18 horas a 1200 °C para asegurar la completa oxidación de la muestra e incrementar su resistencia mecánica.

Para la preparación del transportador de oxígeno proveniente del mineral de Fe (TO_mineral) el proceso fue similar al del TO_residuo. En este caso fue necesario realizar la calcinación a 950 °C durante 12 horas.

En cuanto al TO sintético, se preparó mediante dos impregnaciones en caliente de nitrato de hierro sobre un soporte, tal y como había sido preparado en trabajos anteriores del grupo de investigación [26]. El soporte es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Puralox

NWa-155, Sasol Germany GMBH). Se impregna el soporte calentado a 80 °C en un mezclador con una solución saturada de nitrato de hierro entre 60 y 80 °C (3,8 M). Se añade el volumen de solución correspondiente al volumen total de los poros del soporte. Se realizan dos impregnaciones y se calcina en atmósfera de aire a 550 °C durante 30 minutos y posteriormente a 950 °C durante 1 hora.

3.1.2 Caracterización

Las principales propiedades físico-químicas de los TO se determinaron mediante diferentes técnicas de caracterización: termobalanza, XRD, SEM-EDX, porosimetría de Hg, superficie BET y picnometría de Helio.

TERMOBALANZA

El contenido en hierro reducible de cada muestra fue determinado por termobalanza, con el equipo CI Electronics del que dispone el grupo de investigación. Se llevó a cabo un experimento a 950 °C en que la muestra reaccionó en presencia de 15% de H₂ en N₂ hasta considerar que todas las especies reducibles de hierro se encontraban en forma de hierro elemental.

XRD

La difracción de rayos X se utiliza para caracterizar estructuralmente el sólido. Los rayos X empleados tienen una longitud de onda con un orden igual al de las distancias interatómicas de los cristales, que difractan los rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. Las muestras policristalinas se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado.

El equipo de difracción de rayos X (XRD) es un Bruker AXS D8 Advance equipado con un monocromador de haz difractado de grafito, con radiación Ni-filtrada "Cu K α ".

RESISTENCIA MECÁNICA

Se mide la resistencia mecánica de las partículas del TO hasta su rotura. Para ello se utilizó un equipo Shimpo FGN-5X.

POROSIMETRÍA DE MERCURIO

El mercurio no humedece a la mayoría de los materiales, de modo que debe ser forzado para introducirlo dentro de los poros de los materiales. Se precisa una presión determinada para su introducción en los poros de una muestra, que es inversamente proporcional al radio de los mismos. Se inunda una muestra con Hg y se aumenta hidráulicamente la presión, y en función de la disminución de nivel de Hg se puede calcular el volumen de los poros.

La porosimetría de mercurio se realiza con un porosímetro Quantachrome Pore Master.

PICNOMETRÍA DE HELIO

Para determinar la densidad específica de las muestras se utilizó la picnometría de helio, que mide la cantidad de helio desplazada por la misma.

El ICB dispone de un picnómetro de helio AccuPyc II 1340 de Micromeritics capaz de determinar volúmenes de sólidos desde 0,01 a 350 cm³ de forma completamente automática.

SUPERFICIE BET

Para estudiar la textura porosa de sólidos de todo tipo se suele recurrir a la adsorción física de gases y vapores.

Estudiando la adsorción de un gas a una determinada temperatura se obtiene la isoterma de adsorción, que se determina gravimétricamente o volumétricamente.

El área superficial así como el volumen y distribución de tamaño de poro puede obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. Mediante la isoterma de N₂ se obtiene información de poros de 35 Å hasta 4000 Å, mientras que la microporosidad más estrecha se obtiene de la isoterma de CO₂.

El equipo de medida volumétrica de adsorción utilizado por el servicio de análisis del ICB es un Micromeritics ASAP 2020.

SEM-EDX

El microscopio electrónico de barrido (SEM) se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Esto permite obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos. Se obtiene información tanto morfológica como estructural y microanalítica a base de la interpretación de las señales que se originan al pasar el haz de electrones por la superficie de la muestra a analizar.

Esta analítica se ha realizado con un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li).

Se observaron al microscopio muestras frescas y usadas, enteras y cortadas, para estudiar su superficie y su interior.

En la Tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos en la caracterización de los TO. Los valores de capacidad de transporte de oxígeno, R_0 , dependen del estado final después de la reducción. Solo la transformación de Fe₂O₃ a Fe₃O₄ debe aplicarse en el proceso *CLC*, por lo que el valor de la capacidad de transporte de oxígeno corresponde a la transformación a Fe₃O₄. En el caso del TO sintético, en el proceso se forma FeAl₂O₄ como forma reducida consiguiendo la conversión completa de los productos de gasificación a CO₂ y H₂O sin problemas de aglomeración, incrementando la capacidad su transporte. Esto explica que tenga el valor de R_0 que tiene a pesar de su bajo porcentaje de Fe₂O₃ [27].

Tabla 3.1: Principales propiedades de los transportadores usados.

| Transportador de O ₂ | TO_residuo | TO_mineral | TO_sintético |
|--|---|---|---|
| Fe ₂ O ₃ (%Peso) | 71 ^a | 72 ^a | 15 ^a |
| Fases determinadas por XRD | Fe ₂ O ₃ , β-Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ , CaMg(CO ₃) ₂ , SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ , α-Al ₂ O ₃ |
| Resistencia mecánica | 2,8 | 2,4 | 1,5 |
| Capacidad de transporte R _O (%) | 2,40 | 2,51 | 1,50 |
| Porosidad | 3,7 | 15 | 50,5 |
| Densidad real (kg/m ³) | 4500 | 4181 | 3950 |
| Superficie BET (m ² /g) | 0,1 | 4,1 | 39,1 |

^a Determinada por TGA a 950 °C en presencia de un 15% de H₂.

3.2 Combustible

En el siguiente apartado se describirá el proceso seguido para la preparación del combustible a utilizar en la experimentación. Como se ha comentado en la introducción, la fase limitante en los procesos de iG-CLC con combustible sólido es la gasificación de carbón (ecuaciones 5 y 6). Este proyecto se centra en el estudio de ésta, y en la combustión de sus productos. Se trabajará por ello con char de carbón, que como se ha visto antes es el producto resultante tras la pirólisis del carbón (ecuación 4).

3.2.1 Preparación del char

Se trabaja con char producido a partir de 3 carbones diferentes: lignito procedente de Teruel, bituminoso procedente de Sudáfrica y antracita procedente de El Bierzo. Para mayor comodidad, a partir de ahora se denominará a los respectivos char obtenidos char lignito, char sudafricano y char antracita.

El char se prepara mediante pirolisis del carbón. Se utiliza una rampa de calentamiento de 20 °C/min hasta alcanzar los 900 °C. El reactor se fluidiza con N₂. La velocidad del flujo será la necesaria para que haya fluidización completa a cada temperatura sin elutriación. Los rendimientos obtenidos en la generación de char a partir de cada uno de los carbones son los indicados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Rendimiento obtenido en la generación de char a partir de cada uno de los carbones.

| Carbón | Rendimiento al char obtenido |
|-------------|------------------------------|
| Sudafricano | 0,7 |
| Lignito | 0,6 |
| Antracita | 0,9 |

3.2.2 Composición del char

Una vez preparado el char, se realiza un análisis elemental y un análisis inmediato, que darán la composición del char. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3: Composición de los diferentes tipos de char.

| Char | Lignito | Sudafricano | Antracita |
|--------------------------------------|---------|-------------|-----------|
| Análisis inmediato, % en peso | | | |
| Humedad | 0,5 | 0,9 | 0,8 |
| Cenizas | 43,5 | 20,0 | 31,6 |
| Volátiles | 1,2 | 1,1 | 0,9 |
| Carbono fijo | 54,8 | 78,0 | 66,7 |
| Análisis elemental, % en peso | | | |
| Carbono | 55,3 | 76,5 | 65,6 |
| Hidrógeno | 0,4 | 0,2 | 0,6 |
| Nitrógeno | 0,5 | 1,6 | 0,8 |
| Azufre | 5,0 | 0,8 | 1,2 |

3.3 Metodología experimental

El proyecto tiene como objetivo evaluar el comportamiento como TO de un residuo industrial con alto contenido en hierro y un óxido de Fe proveniente de una mena de mineral para el proceso *CLC* con carbón y compararlos con un TO obtenido sintéticamente, analizando su capacidad para transportar el oxígeno y su reactividad a lo largo de varios ciclos oxidación-reducción. En el siguiente apartado se describirá el sistema experimental empleado así como la metodología con que se han realizado los experimentos.

3.3.1 Sistema experimental

Para conseguir los objetivos previamente comentados se realizarán sucesivos ciclos oxidación-reducción en un reactor de lecho fluidizado discontinuo, simulando las condiciones que se dan en una planta que trabaje en continuo. Para ello se alterna la alimentación gaseosa al reactor entre aire, para obtener las condiciones que se darían en el reactor de oxidación, y el agente gasificante oportuno, para obtener las condiciones dadas en el reactor de reducción. Entre cada uno de los diferentes períodos se introduce una corriente de N_2 para purgar el reactor.

La Figura 3.1 muestra un esquema de la instalación que se utilizó para realizar el estudio y la Figura 3.2 una imagen de la propia instalación, que está formada por un sistema para alimentar gases, un reactor con alimentación de combustible sólido, un condensador para eliminar el agua, un filtro y dos analizadores.

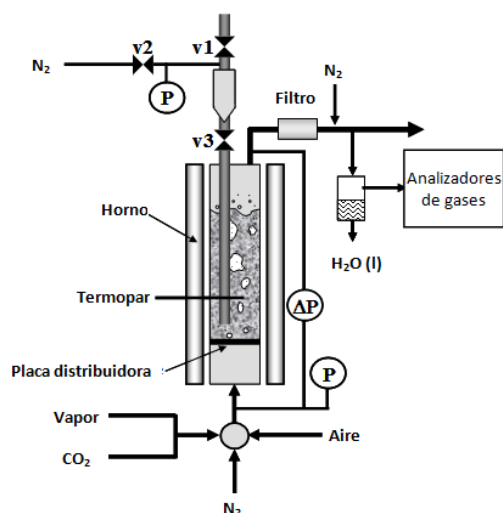


Figura 3.1: Esquema de la instalación empleada.

El sistema de alimentación de gases tiene diversos controladores de flujo másico dirigidos desde un ordenador. La alimentación de agua se realiza con una bomba peristáltica. El agua es conducida a través de un evaporador, que es calentado por cuatro resistencias de abrazadera de 170 W de potencia cada una.

El reactor es de acero de 54 mm de diámetro interno y 500 mm de altura, con una zona de precalentamiento de 300 mm con relleno de abalorios cerámicos justo antes de la placa distribuidora. El reactor se carga con 400 g de sólido, que permiten asegurar que el termopar de medida de la temperatura quede en el interior del lecho. El sistema formado por el lecho fluidizado y la zona de precalentamiento se encuentra dentro de un horno eléctrico. Un manómetro en forma de U mide la caída de presión entre la entrada y la salida del reactor. Los problemas de aglomeración del lecho pueden identificarse como una pérdida brusca de la presión diferencial del lecho durante la operación debido al cese de la fluidización. Antes de llegar a los analizadores, los gases pasan por un filtro para eliminar partículas que pudiesen obstruirlos y por un condensador para eliminar el agua. Finalmente, los gases secos llegan a los analizadores. Las concentraciones de CO, CO₂, H₂ y CH₄ se miden mediante un analizador de infrarrojo no dispersivo (NDIR) (Maihak S710/UNOR) y la de O₂ mediante un analizador paramagnético (Maihak S710/THERMYOXP).



Figura 3.2: Fotografía del reactor con el horno abierto.

3.3.2 Metodología

ACTIVACIÓN DE LAS MUESTRAS

En el caso del TO_sintético no se observa aumento de la reactividad con el número de ciclos y no fue necesaria una etapa previa de activación. Sin embargo en estudios previos del grupo de investigación [25, 28, 29] se observó que la reactividad de los TO procedentes de residuos industriales y de menas de mineral aumenta durante los primeros ciclos. Durante los primeros ciclos usando un TO se produce un aumento de la superficie BET, lo que se traduce en un aumento de la reactividad del TO, por lo que se realizan previamente los ciclos de activación del TO comentados con

anterioridad. Para trabajar con un material con reactividad constante, inicialmente se realizan unos ciclos con TO_residuo y TO_mineral hasta que se considera que el TO está activado. La activación se realiza alternando en el lecho una atmósfera reductora con una oxidante. Para obtener la atmósfera reductora, se pasa una corriente de CO por el reactor. Para evitar la deposición de carbón, será necesario introducir conjuntamente CO₂. La atmósfera oxidante se obtiene pasando una corriente de aire. Entre cada una de las distintas atmósferas se pasa una corriente de N₂ para purgar el reactor. Se repite este proceso hasta que la reactividad de la muestra es constante. Esto se comprueba estudiando la composición de las corrientes de salida.

EXPERIMENTOS

A continuación se describen los pasos seguidos en la realización de un experimento.

Se carga el reactor con un lecho del TO que se va a utilizar. A continuación, se procede a calentar el lecho hasta llegar a la temperatura deseada, pasando una corriente de aire para evitar que las partículas aglomeren, lo que puede ocurrir si el lecho no está fluidizado durante el calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura, se comienza con el experimento. Para ello, en primer lugar se purga el reactor pasando una corriente de N₂ para crear una atmósfera inerte y seguidamente se crea una atmósfera reductora. La atmósfera reductora se consigue introduciendo un agente gasificante y el combustible pertinente, en este caso char de carbón. Se introducen 1,5 gramos de char a través de la válvula v1 (ver Figura 3.1) a una cámara previa al reactor, que se presuriza a 1 bar con N₂ a través de la válvula v2. El objetivo de esta presurización es garantizar la introducción de todo el combustible en el seno del lecho. Se evita que la presurización sea excesiva para no causar una sobrepresión en el interior de reactor que pueda provocar el arrastre de parte del lecho por la salida de gases. Seguidamente, se abre una tercera válvula (válvula v3 en la Figura 3.1) que conecta con el reactor a través de la cual el combustible entra en el lecho fluidizado. Se producen las reacciones de gasificación explicadas en la introducción y las de reducción del TO. El período de reducción se da por concluido cuando todo el char se ha consumido, salvo en la experimentación con CO₂ como agente gasificante, donde debido a la menor velocidad de gasificación se fija en 30 minutos el tiempo máximo del período de reducción. A la salida del reactor, los gases se diluyen con una corriente de N₂. Esta dilución es necesaria para tener el flujo suficiente que los analizadores demandan en base seca. De otra manera, el flujo de gases no condensables (CO, CO₂, H₂) no es suficiente. El flujo de N₂ introducido se tuvo en cuenta para los cálculos del balance de masa posteriores. Tras la reducción, se cambia a una atmósfera oxidante, pasando antes un flujo de N₂ durante dos minutos para crear una atmósfera inerte. La atmósfera oxidante se consigue pasando un flujo de aire por el reactor, con lo que tiene lugar la oxidación del TO y se quema además el char que no haya llegado a reaccionar en la fase de reducción. Una vez finalizada la oxidación, el TO está listo para un nuevo ciclo. Se repite este proceso para diferentes temperaturas de operación, tipos de char y agentes gasificantes. Los caudales que se introducen en el reactor son siempre de 200 L_N/h. En la tabla 3.4 se muestran los experimentos realizados, en los que se ha analizado la influencia de:

- La temperatura.

- El agente gasificante.
- Tipo de transportador de oxígeno.
- El tipo de char.

Tabla 3.4: Resumen de los experimentos realizados

| Transportador de oxígeno | | TO_residuo | TO_mineral | TO_sintético | Comentario |
|-----------------------------------|--|------------|------------|--------------|--|
| Influencia de la temperatura | 900 °C | ✓ | ✓ | ✓ | Con H ₂ O y CO ₂ Con char sudafricano |
| | 950 °C | ✓ | ✓ | | |
| | 1000 °C | ✓ | ✓ | ✓ | |
| Influencia del tipo de char | Sudafricano | ✓ | ✓ | ✓ | Con H ₂ O y CO ₂ A 900, 950 y 1000 °C |
| | Lignito | ✓ | | | |
| | Antracita | ✓ | | | |
| Influencia del agente gasificante | 100% H ₂ O | ✓ | ✓ | ✓ | Con char sudafricano, lignito y antracita A 900, 950 y 1000 °C |
| | 100% CO ₂ | ✓ | ✓ | ✓ | |
| | 10% CO ₂ , 90% H ₂ O | ✓ | | | |
| | 30% CO ₂ , 70% H ₂ O | ✓ | | | |
| | 50% CO ₂ , 50% H ₂ O | ✓ | | | |

4 RESULTADOS

En la siguiente sección se analizarán los resultados obtenidos en los experimentos descritos. Previamente, se explicarán las ecuaciones necesarias para su evaluación. Se mostrarán por separado los resultados obtenidos en los experimentos realizados con cada uno de los TO y finalmente se estudiará la aplicación de esos resultados al diseño de una planta.

4.1 Evaluación de los resultados

En primer lugar, se muestra en la figura 4.1 el resultado estándar que se obtiene tras realizar un experimento. Como ejemplo se toma el caso realizado con un lecho de TO_mineral disuelto en un 2,5% en alúmina a 900 °C introduciendo char sudafricano como combustible utilizando H₂O como agente gasificante.

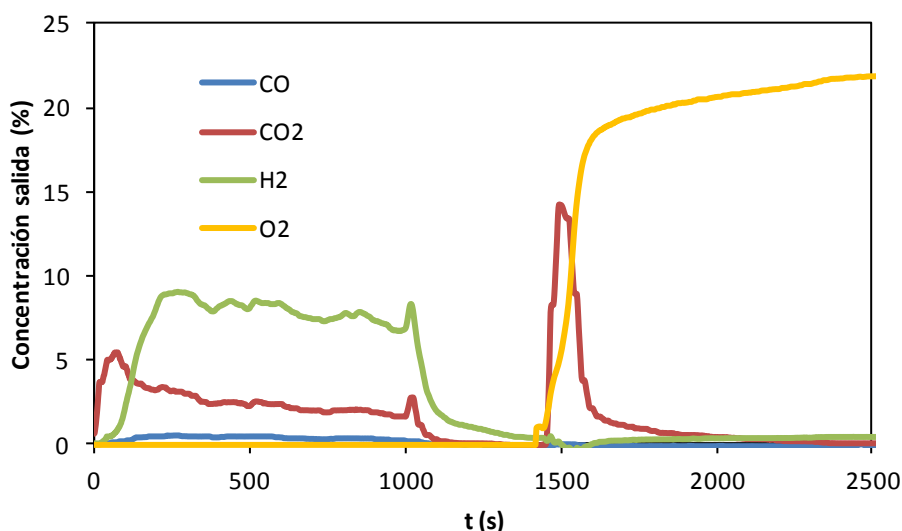


Figura 4.1: Resultado estándar obtenido tras un experimento. Se muestran la concentración de cada gas componente de la corriente de salida en función del tiempo del experimento.

Para evaluar los resultados obtenidos se utilizan expresiones basadas en balances elementales de C y O a partir de las concentraciones de CO, CO₂ e H₂ registradas en los analizadores. Para simplificar cálculos, se supone, que la emisión de CH₄ es despreciable, ya que se trabaja con char y los volátiles han sido eliminados previamente, por lo que no entra en los balances. Se supone también que el hidrógeno y el oxígeno en el char son despreciables, ya que en ningún caso superan el 1% en peso y son cantidades muy pequeñas en comparación con la que se producen en el proceso.

Se atenderá principalmente a dos aspectos: la velocidad de consumo de char y a la eficacia de la combustión de los productos de gasificación. La primera, $r_c(t)$, queda definida en la ecuación 13 y da la velocidad de gasificación a partir de las especies de carbono (CO y CO₂) generados en el reactor. La segunda, $\eta_c(t)$, se define en la

ecuación 14 y relaciona el oxígeno transferido por el TO para oxidar el char con el oxígeno necesitado para oxidarlo completamente. Para entender la eficacia, es necesario definir la velocidad de transferencia de oxígeno del TO con el combustible, $r_O(t)$, obtenida mediante un balance de oxígeno al reactor. Se muestra en la ecuación 15.

$$r_C(t) = (y_{CO_2} + y_{CO})_s \cdot F_s - y_{CO_2,e} \cdot F_e \quad (13)$$

$$\eta_c(t) = \frac{r_O(t)}{2r_C(t)} \quad (14)$$

$$r_O(t) = F_{H_2O,s} + F_s(2y_{CO_2} + y_{CO}) - F_{H_2O,e} - 2F_{CO_2,e} \quad (15)$$

siendo F_e y F_s los caudales molares de gas de entrada y salida del reactor de reducción en base seca, y_{CO_2} e y_{CO} las fracciones de CO_2 y CO , $F_{H_2O,e}$ y $F_{H_2O,s}$ los caudales molares de entrada y salida de H_2O al reactor de reducción y $F_{CO_2,e}$ el caudal molar de entrada de CO_2 al reactor. Como se desprecian el H y el O introducidos en el char, se supone que los flujos de salida de H_2O y H_2 provienen del flujo de entrada de H_2O , como queda reflejado en la ecuación 16:

$$F_{H_2O,s} = F_{H_2O,e} - F_s y_{H_2} \quad (16)$$

Por lo tanto, simplificando la ecuación 15 se obtiene la ecuación 17:

$$r_O(t) = F_s(2y_{CO_2} + y_{CO} - y_{H_2}) - 2F_{CO_2,e} \quad (17)$$

Se puede definir también la velocidad instantánea de conversión de char como la velocidad de gasificación del char para una determinada cantidad de char no gasificado todavía, como se expresa en la ecuación 18:

$$r_{C,inst}(t) = \frac{\text{velocidad de gasificación}}{C \text{ no gasificado}} = \frac{r_C(t)}{N_{C,char} - \int_0^t r_C(t) dt} \quad (18)$$

donde $N_{C,char}$ es el número de moles de carbono introducidos en el reactor. Indica la cantidad de char gasificado respecto al total existente en el reactor en un tiempo t . Se define a continuación la conversión del char en un instante de tiempo t . Se muestra en la ecuación 19:

$$X_{char}(t) = \frac{1}{N_{C,char}} \int_0^t r_C(t) dt \quad (19)$$

La conversión del TO se define en la ecuación 20 y representa la fracción de oxígeno que ha cedido el TO para un tiempo t :

$$X_{red}(t) = \frac{1}{N_{O,red}} \int_0^t r_O(t) dt \quad (20)$$

siendo $N_{O,red}$ el número de moles de oxígeno (como O) que puede transferir el TO.

4.2 Experimentos con un mineral de hierro como transportador

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los experimentos con el TO_mineral. En primer lugar, fue necesario realizar experimentos para activar el TO, ya que como se comentó en la introducción teórica, a lo largo de los primeros ciclos con algunos de los TO basados en Fe la reactividad aumenta. Seguidamente se buscó la cantidad de TO en el lecho del reactor que ya no era capaz de convertir completamente los productos de gasificación a CO_2 y H_2O . Para ello se inicia la experimentación con el reactor cargado sólo con TO. En estas condiciones el H_2 y el CO se convierten completamente a CO_2 y H_2O . Posteriormente se disminuye la cantidad de TO pero manteniendo constante la cantidad de lecho. Para ello, el TO se diluye en la cantidad correspondiente de alúmina. A continuación se estudia la influencia de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos con TO_mineral. Finalmente, se realiza un análisis de la muestra tras la experimentación.

4.2.1 Experimentos para activar el TO_mineral y obtener su dilución

Para la activación del TO_mineral se realizan sucesivos ciclos oxidación-reducción. La etapa de reducción se lleva a cabo con 50% de CO y 20% de CO_2 a 900 °C. Conforme aumenta la reactividad del TO en cada ciclo, mayor es el pico de concentración de salida de CO_2 y menor el de CO. Cuando esta concentración se repite para ciclos sucesivos se considera que la muestra ha sido activada. En este caso, se da este comportamiento tras el ciclo 13.

Una vez activada la muestra, se procede a encontrar la dilución más apropiada para el lecho. Con el TO sin diluir no se observó CO ni H_2 durante la reducción del TO. Esto indica que el TO está quemando los productos de la gasificación en su totalidad y los resultados obtenidos no aportan información útil para conocer los límites del TO. Es necesario por lo tanto diluir el lecho. Como prueba inicial, se realiza un experimento con 20% de TO_mineral diluido en alúmina, utilizando char sudafricano, H_2O como agente gasificante y a 900 °C. El resultado obtenido se muestra en la figura 4.2:

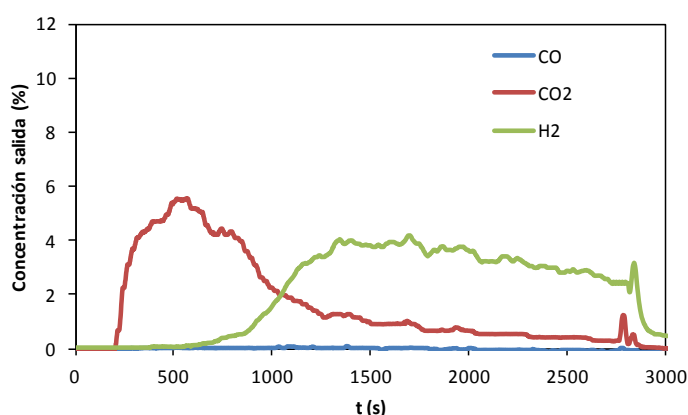


Figura 4.2: Composición de la corriente de salida con respecto al tiempo de un experimento con char sudafricano a 900 °C utilizando H_2O como agente gasificante con un lecho de 20% de TO_mineral en alúmina.

Durante los primeros 500 segundos de la etapa de reducción no salen gases producto de la gasificación (CO , H_2), y la concentración de H_2 sólo aumenta cuando la concentración de CO_2 disminuye notablemente. En este momento el TO se ha reducido por completo y ya no es capaz de seguir transfiriendo oxígeno. Esto indica que el TO quema todos los productos de la gasificación antes de reducirse por completo.

Como con 20% de dilución la conversión de los gases de gasificación es completa a CO_2 y H_2O , con menos cantidad también podría convertirse todo. La cantidad mínima de TO sería aquella con la que salga algo sin quemar desde el comienzo del experimento. Por ello se sigue disminuyendo la cantidad de TO hasta que se obtenga gases sin quemar. Como es necesario mantener la masa de lecho para tener una buena fluidización, el TO se sigue diluyendo con alúmina, siendo la masa total en el interior del reactor la misma (400 g).

El siguiente experimento se realiza con una dilución de TO_mineral en alúmina del 5%. Los resultados se muestran en la figura 4.3:

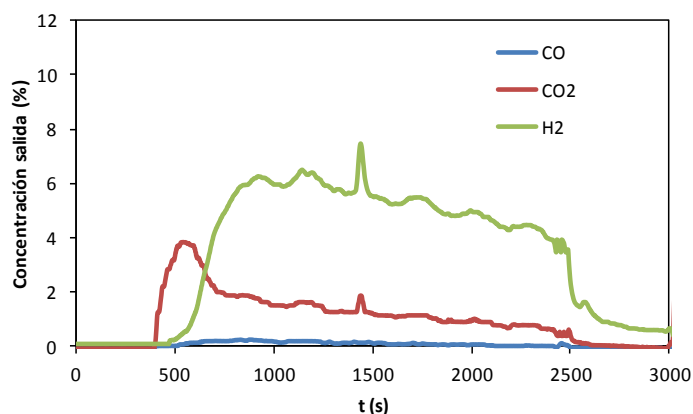


Figura 4.3: Composición de la corriente de salida con respecto al tiempo de un experimento con char sudafricano a 900 °C utilizando H_2O como agente gasificante con un lecho de 5% de TO_mineral en alúmina.

Como puede verse, inicialmente los productos de la gasificación son quemados por el TO, con lo que se diluye un poco más el lecho para estar más cerca de la capacidad límite del TO. Se repite el experimento, utilizando esta vez un lecho con un 2,5% de TO_mineral. Los resultados pueden verse en la figura 4.4:

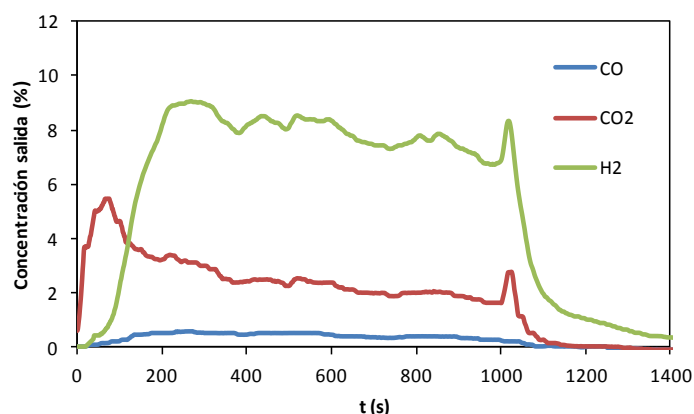


Figura 4.4: Composición de la corriente de salida con respecto al tiempo de un experimento con char sudafricano a 900 °C utilizando H₂O como agente gasificante con un lecho de 2,5% de TO_mineral en alúmina.

En este caso se aprecia el aumento en la concentración de salida de CO y H₂ prácticamente al comienzo de la combustión del char, por lo que se trabaja en los posteriores experimentos con esta dilución.

A partir de las curvas de concentración de H₂, CO y CO₂ con el tiempo se calcula la velocidad de gasificación instantánea ($r_{C,inst}$) y la eficacia de combustión (η_c). En la figura 4.5 se muestra $r_{C,inst}$ y η_c obtenido a partir de los datos de la figura 4.4 en función de la X_{char} o X_{red} respectivamente. Se observa que la velocidad de gasificación se mantiene constante durante toda la gasificación, por lo que se cogerá un valor medio en las evaluaciones posteriores. La η_c tiene un valor máximo al principio y disminuye a medida que el oxígeno en el TO se va agotando. Se cogerá el valor inicial de η_c en lo que sigue.

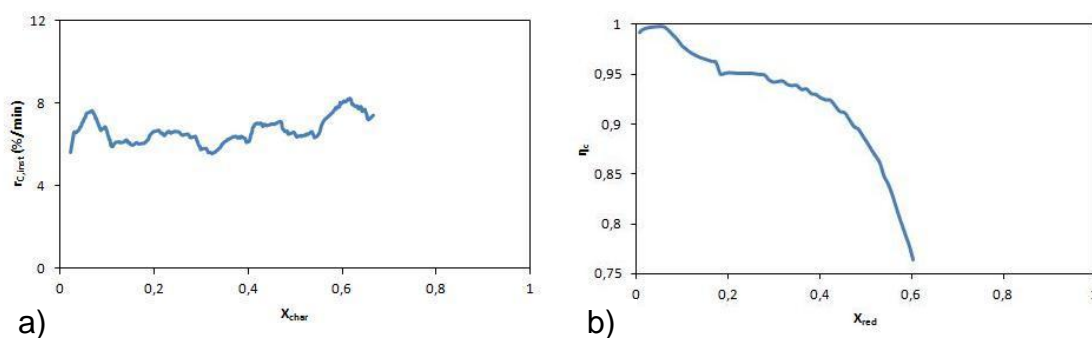


Figura 4.5: En a) se muestra la velocidad de gasificación instantánea en función de la X_{char} obtenida al realizar un experimento con char sudafricano a 900 °C utilizando H₂O como agente gasificante con un lecho de 2,5% de TO_mineral en alúmina y en b) la eficacia de combustión frente a X_{red} obtenida en el mismo experimento.

4.2.2 Efecto de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos con TO_mineral

Para evaluar la influencia que la variación de la temperatura y del agente gasificante tienen se realizó el experimento a 900, 950 y 1000 °C utilizando char sudafricano y H₂O como agente gasificante, y a continuación se realizaron utilizando CO₂ como agente gasificante.

En las figuras 4.6 y 4.7 se muestra una comparación de resultados de la velocidad de consumo de char instantánea ($r_{c,inst}$) y la eficacia de combustión (η_c) en los experimentos realizados a las temperaturas ya mencionadas y utilizando H₂O como agente gasificante en un caso, y CO₂ en otro. Las gráficas completas pueden consultarse en el Anexo I.

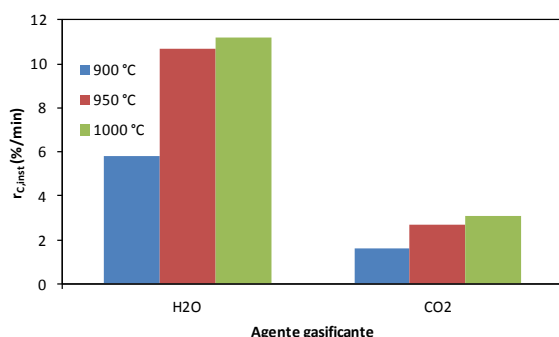


Figura 4.6: Velocidad de conversión instantánea de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O y CO₂ como agentes gasificantes.

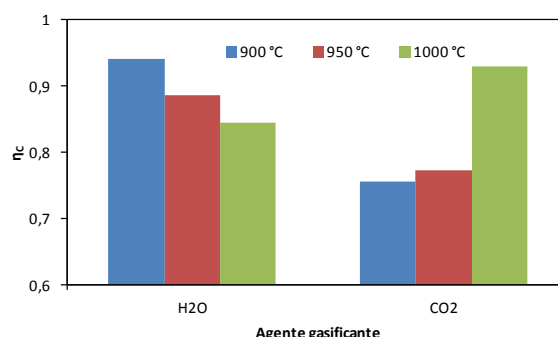


Figura 4.7: Eficacia de combustión de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O y CO₂ como agentes gasificantes.

Se puede observar que al aumentar la temperatura del experimento aumenta la velocidad de conversión de char, debido al aumento de la velocidad de gasificación. El cambio es especialmente notable al aumentar la temperatura de 900 a 950 °C cuando se utiliza H₂O como agente gasificante. Además, la velocidad de conversión es mucho menor cuando se utiliza CO₂ como agente gasificante (es hasta 3 veces menor a temperaturas de 900 ó 950 °C). De estos resultados puede deducirse que es conveniente el uso de H₂O como agente gasificante.

En cuanto a la eficacia de combustión se observan resultados bien distintos dependiendo del agente gasificante utilizado: cuando se usa H₂O la eficacia de combustión disminuye conforme aumenta la temperatura mientras que cuando el agente gasificante es CO₂ el aumento de temperatura se traduce en un aumento de eficacia. La gasificación del char y la combustión de los gases de gasificación son dos reacciones que ocurren en serie, y como se ha comentado, el aumento de la temperatura de operación resulta en un aumento de la velocidad de gasificación. Si con el aumento de la temperatura no aumenta la capacidad del TO para convertir los gases de la gasificación a CO₂ y H₂O al mismo ritmo que aumenta la velocidad de gasificación, la eficacia de combustión disminuye con el aumento de la temperatura. Éste es el comportamiento que se observa en el caso en el que se usa H₂O como

agente gasificante. Por el contrario, si la capacidad del TO para convertir los gases de la gasificación a CO_2 y H_2O aumenta con la temperatura a mayor ritmo que la velocidad de gasificación, la eficacia de combustión aumentará. Éste es el comportamiento que se observa cuando se usa CO_2 como agente gasificante.

4.2.3 Análisis de la muestra de TO_mineral tras operación

En total, se realizaron 15 ciclos oxidación-reducción con TO_mineral, en aproximadamente 20 horas de operación.

Se aprecian cambios observando algunas fotografías tomadas con el microscopio SEM. Se tomaron fotografías de las muestras previamente a la operación y tras los 15 ciclos que pueden verse en la figura 4.8

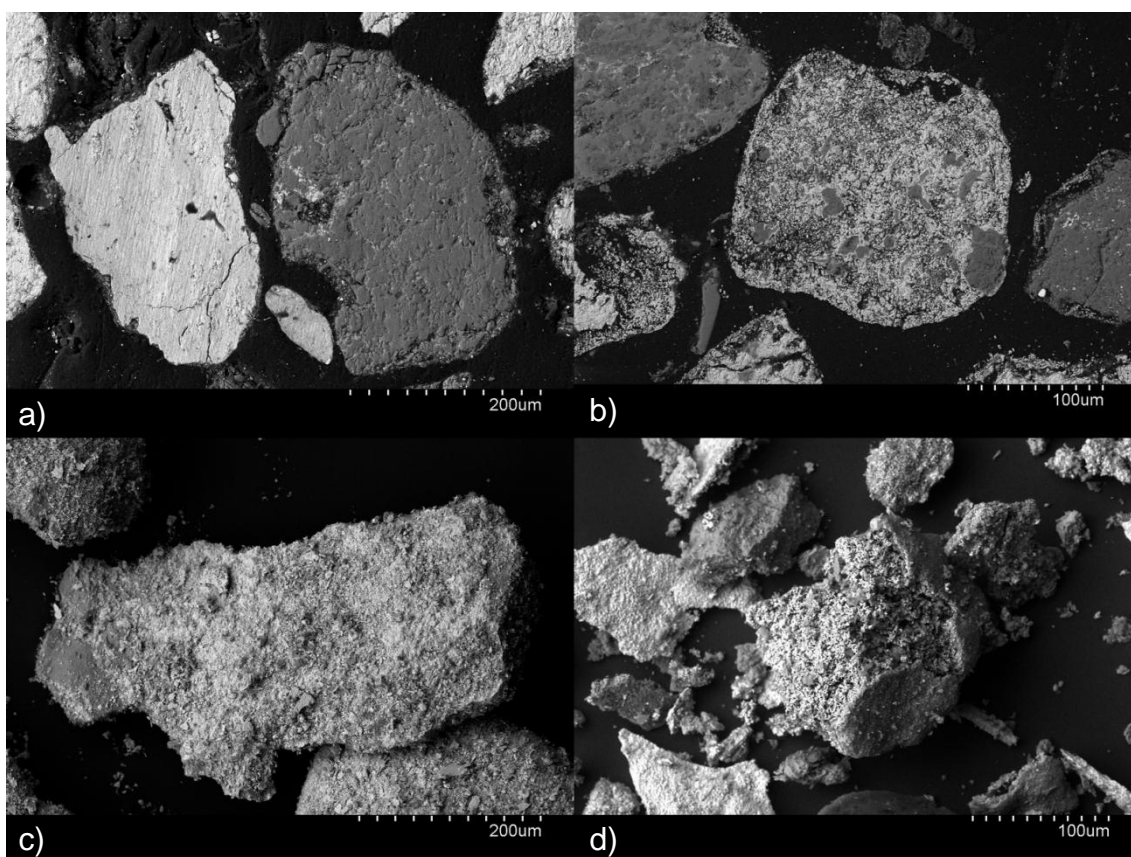


Figura 4.8: Imágenes de las partículas de TO_mineral obtenidas con microscopio SEM. Las figuras a) y b) muestran partículas cortadas y las figuras c) y d) partículas enteras; las figuras a) y c) se tomaron previamente a los experimentos y las figuras b) y d) tras 15 ciclos oxidación-reducción.

Se ve un aumento de la porosidad, apreciada tanto en la partícula cortada como en la partícula entera

Se presenta a continuación en la figura 4.9 el análisis EDX elemental realizado sobre la partícula cortada (figura 4.8 b)) tras los 15 ciclos de operación. El perfil EDX revela una distribución homogénea de Fe y Al en la partícula.

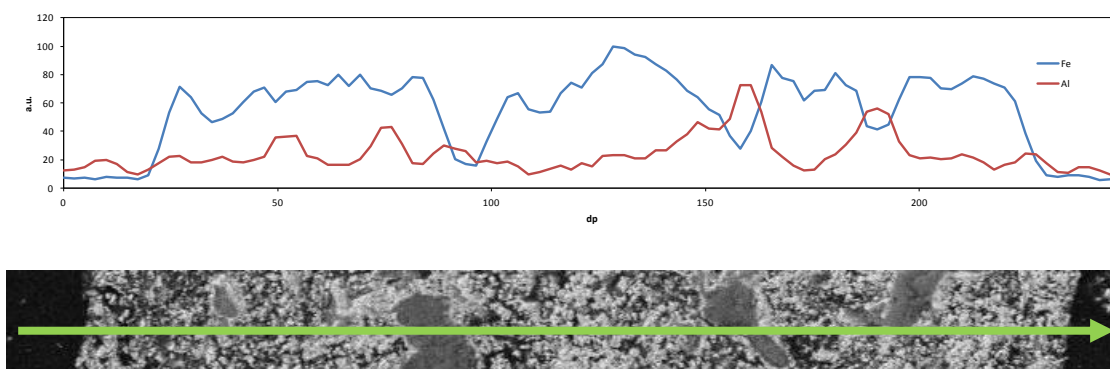


Figura 4.9: Perfil de Fe y Al en una partícula cortada de TO_mineral tras 15 ciclos de operación realizado mediante análisis EDX.

No se tuvieron problemas de aglomeración, por lo que el comportamiento del TO_mineral es adecuado en este aspecto. No se observó tampoco una pérdida importante de TO por elutriación en la instalación debida a la atricción de las partículas.

4.3 Experimentos con un residuo de bauxita como transportador

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los experimentos con el TO_residuo. Se estudió el efecto de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos y de los distintos tipos de char obtenidos para la realización del proyecto. Se realiza también una caracterización de la muestra tras la experimentación.

4.3.1 Experimentos para obtener la dilución de TO_residuo

La dilución del lecho necesaria para la experimentación con TO_residuo había sido estudiada previamente a la realización de este proyecto. Se buscó una dilución con la que no se consiga la combustión completa de los productos de la gasificación. Para este caso, se decidió que la dilución apropiada era del 50% de TO_residuo en un lecho de alúmina.

4.3.2 Efecto de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos con TO_residuo

Se estudia la influencia que la variación de la temperatura ejerce sobre la conversión del char realizando experimentos a 900, 950 y 1000 °C alimentando char de carbón sudafricano y utilizando H₂O como agente gasificante. A continuación se analizan las mismas temperaturas utilizando CO₂. Finalmente se analizaron distintas

composiciones en la mezcla fluidizante (10% de CO₂/90% de H₂O, 30% de CO₂/70% de H₂O, 50% de CO₂/50% de H₂O) para 900 y 1000 °C.

Se realiza una comparación de los resultados similar a la realizada en el estudio del efecto de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos con TO_mineral. Se muestra en las figuras 4.10 y 4.11

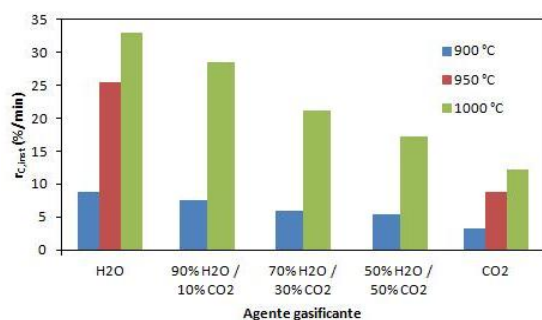


Figura 4.10: Velocidad de conversión instantánea de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O, CO₂ y mezclas de ambos como agentes gasificantes.

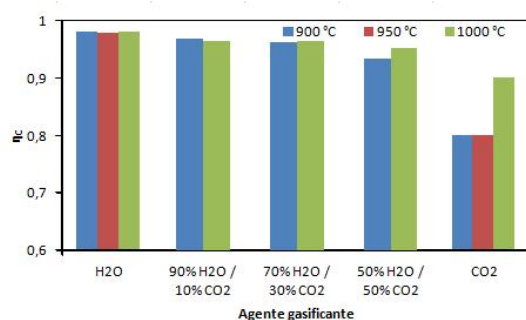


Figura 4.11: Eficacia de combustión de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O, CO₂ y mezclas de ambos como agentes gasificantes.

Se puede observar que, al igual que para el TO_mineral, al aumentar la temperatura del reactor aumenta la velocidad de conversión instantánea del char. Esto es debido al incremento de la velocidad de gasificación tanto para H₂O como para CO₂, y como resultado, para una temperatura de 1000 °C se obtienen velocidades entorno a tres veces mayores que para una temperatura de 900 °C con cualquiera de los agentes gasificantes probados. Se observa también que conforme aumenta el porcentaje de CO₂ en el agente gasificante (en detrimento del porcentaje de H₂O), la velocidad de conversión disminuye. Esto es debido a que, por un lado, el aumento de la temperatura aumenta la reactividad del char y por otro, a que el CO₂ actúa peor como agente gasificante que el H₂O. Es por tanto necesario limitar la cantidad de CO₂ en el agente gasificante para impedir velocidades de gasificación bajas.

La mayor parte del H₂ y del CO producidos es consumida por el TO y sólo se observa una pequeña cantidad de estos gases a la salida del reactor, lo que se traduce en una alta eficacia de combustión, superior al 90% para cada una de las temperaturas probadas. Cuando el agente gasificante es H₂O la eficacia de combustión es similar y muy alta para las tres temperaturas probadas, sin embargo cuando se utiliza CO₂ como agente gasificante se observa un aumento de la eficacia conforme aumenta la temperatura, tanto mayor cuanto mayor es la fracción de CO₂ en el agente gasificante. Esto es un indicativo de que en el TO_residuo, al igual que en el TO_mineral, al utilizar CO₂ como agente gasificante la velocidad de combustión aumenta con la temperatura a un ritmo mayor que la velocidad de gasificación.

4.3.3 Efecto del tipo de carbón en los experimentos con TO_residuo

Se utilizaron char de lignito y char de antracita como combustibles en experimentos similares a los presentados anteriormente para evaluar el efecto que el tipo de carbón tiene en las eficacias del proceso.

Se presentan comparaciones similares a las realizadas en los apartados anteriores, pero variando en este caso el tipo de char alimentado además de la temperatura del reactor (figuras 4.12-4.17). Se realiza esta comparación de los resultados para cada una de las temperaturas probadas (900, 950 y 1000 °C)

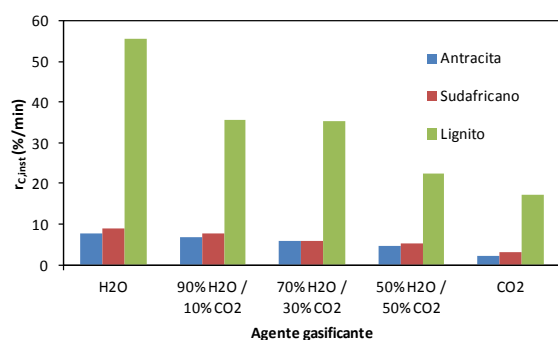


Figura 4.12: Velocidad de conversión instantánea para de tres tipos de char en función del agente gasificante a 900 °C

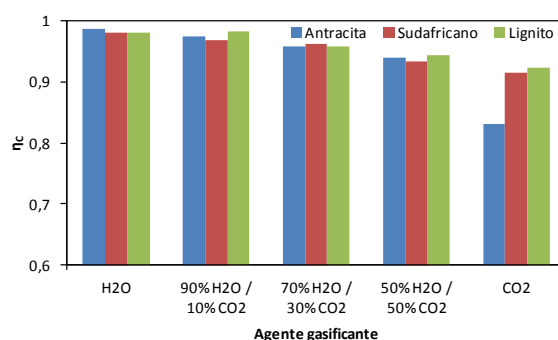


Figura 4.13: Eficacia de combustión de tres tipos de char en función del agente gasificante a 900 °C.

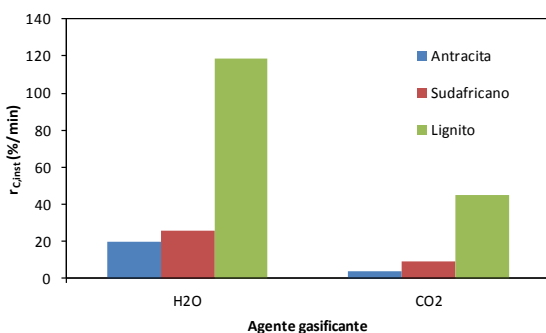


Figura 4.14: Velocidad de conversión instantánea para una de tres tipos de char en función del agente gasificante a 950 °C

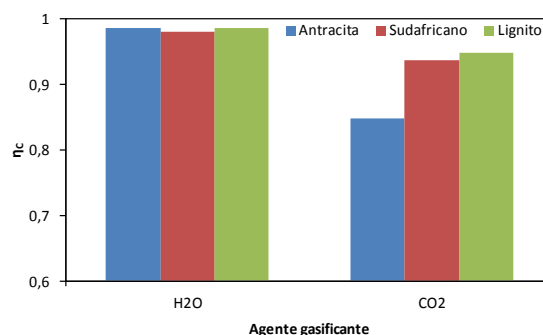


Figura 4.15: Eficacia de combustión de tres tipos de en función del agente gasificante a 950 °C.

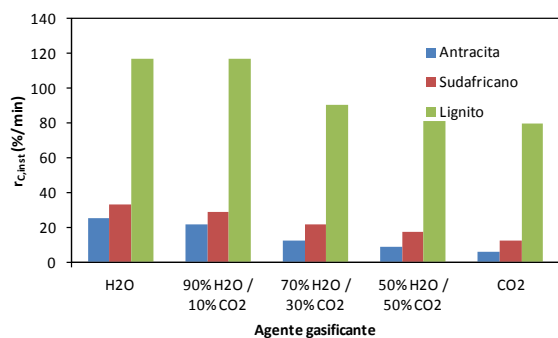


Figura 4.16: Velocidad de conversión instantánea de tres tipos de char en función del agente gasificante a 1000 °C

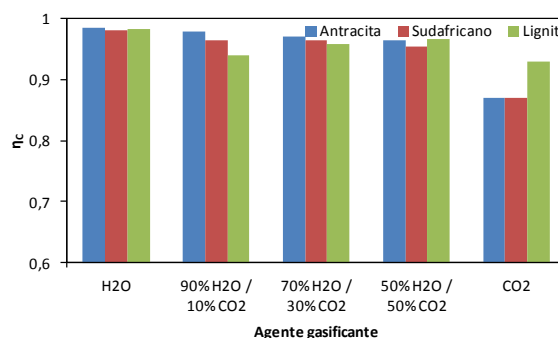


Figura 4.17: Eficacia de combustión de tres tipos de en función del agente gasificante a 1000 °C.

El char antracita y el char sudafricano presentan velocidades de conversión instantánea similares siendo ligeramente más altas en el caso del char sudafricano. El char lignito presenta las velocidades de conversión instantáneas notablemente más altas, alcanzando valores hasta 5 veces más altos que los otros dos tipos de char, y siendo altas incluso usando un agente gasificante compuesto por CO_2 en su totalidad. Este resultado es lógico teniendo en cuenta la reactividad de cada tipo de char. Por tanto, es recomendable el uso de lignito cuando se trabaje en las condiciones mencionadas y se persiga una velocidad de conversión instantánea alta.

En cuanto a la eficacia de combustión las diferencias entre char de distinto carbón son mínimas usando H_2O como agente gasificante. Usando CO_2 , se obtiene mayor eficacia con lignito. La eficacia de combustión disminuye a medida que aumenta la cantidad de CO_2 en la mezcla de gases gasificantes debido a la menor reactividad del $\text{TO}_{\text{residuo}}$ con CO respecto al H_2 .

4.3.4 Análisis de la muestra de $\text{TO}_{\text{residuo}}$ tras operación

En total, se realizaron 88 ciclos oxidación-reducción con $\text{TO}_{\text{residuo}}$, en aproximadamente 110 horas de operación.

Se tomaron fotografías de las muestras previamente a la operación y tras los 88 ciclos con el microscopio SEM, algunas de las cuales se muestran en la figura 4.18. Se puede ver en la partícula cortada que tras el uso se produce un cambio en la morfología respecto a la de la partícula sin usar. Se aprecia un aumento en la porosidad.

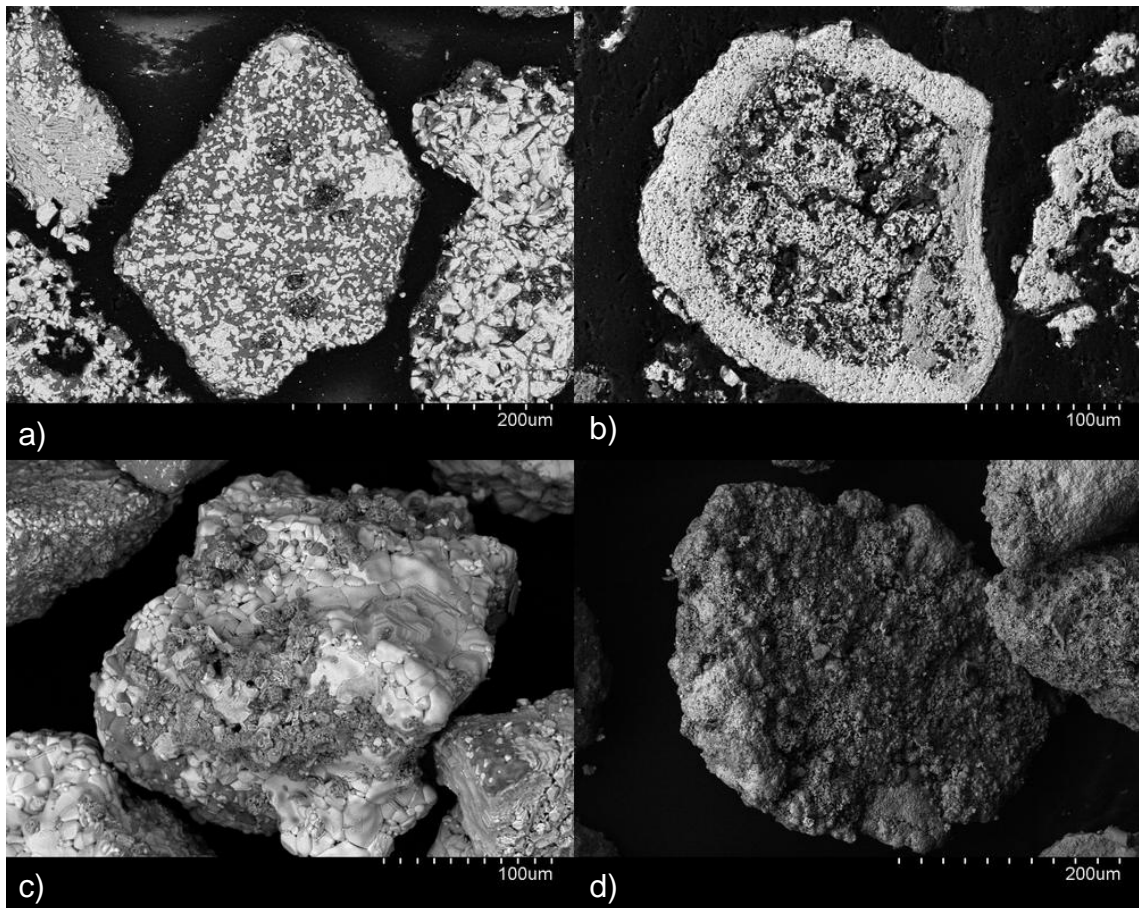


Figura 4.18: Imágenes de las partículas de TO_residuo obtenidas con microscopio SEM. Las figuras a) y b) muestran partículas cortadas y las figuras c) y d) partículas enteras; las figuras a) y c) se tomaron previamente a la combustión y las figuras b) y d) tras 88 ciclos oxidación-reducción.

Mediante el análisis EDX mostrado en la figura 4.19 se determina el perfil de Fe y Al para la partícula de la figura 4.18 b):

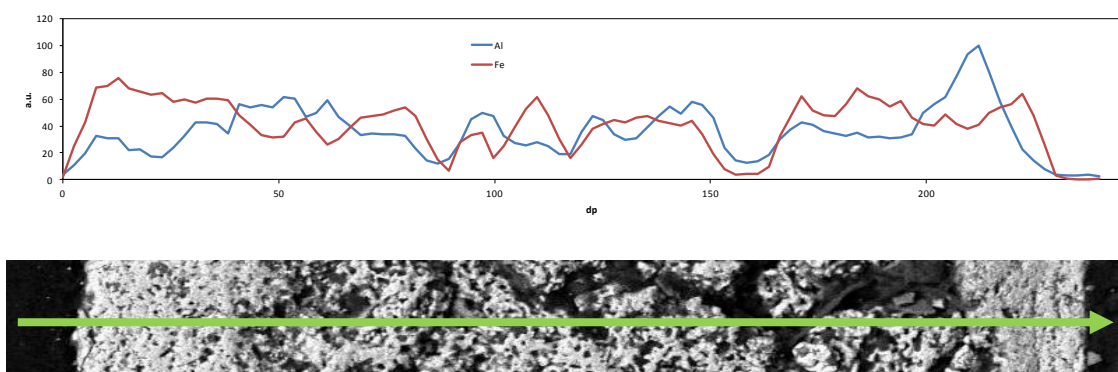


Figura 4.19: Perfil de Fe y Al en una partícula cortada de TO_residuo tras 88 ciclos de operación realizado mediante análisis EDX.

Se puede comprobar cómo el Fe tiene una concentración mayor en algunas zonas del exterior de la partícula. En el resto de la partícula, la composición es bastante homogénea.

Otro aspecto importante para un TO es su resistencia a la atricción. Durante la operación no se observó una pérdida importante en la instalación de finos producidos por la atricción de las partículas.

No se tuvo tampoco ningún problema de aglomeración, a pesar de los altos valores de conversión del TO obtenidos en alguno de los experimentos. Este problema suele darse cuando Fe o FeO son las especies reducidas y se puede observar por la pérdida de carga en el interior del lecho. A lo largo de los 88 ciclos se observó una capacidad de transporte constante en el TO.

4.4 Experimentos con un material sintético basado en hierro como transportador

Se presentan a continuación los resultados obtenidos en los experimentos con el TO_sintético. En el TO_sintético no se aprecia un aumento de reactividad a lo largo de los primeros ciclos, por lo que no fue necesario realizar experimentos de activación. Por lo tanto, el primer paso es buscar la dilución adecuada de TO en el lecho del reactor. Una vez encontrada, se pasa a realizar los experimentos donde se estudia la influencia de la temperatura y el agente gasificante. Finalmente, se realiza un análisis de la muestra tras la experimentación.

4.4.1 Experimentos para obtener la dilución del TO_sintético

Se comienza con un lecho diluido al 5% en alúmina. Se realiza el experimento introduciendo char sudafricano y H₂O como agente gasificante a 900 °C y se obtiene el resultado mostrado en la figura 4.20:

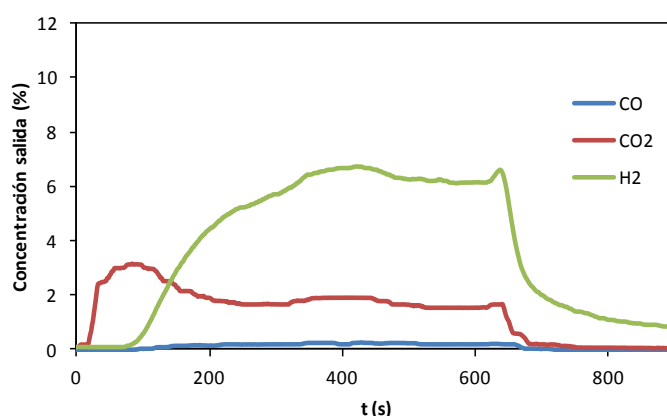


Figura 4.20: Composición de la corriente de salida con respecto al tiempo de un experimento con char de carbón sudafricano a 900 °C utilizando H₂O como agente gasificante con un lecho de 5% de TO_sintético.

Dado que durante la una primera etapa del experimento no se aprecia salida de productos de la gasificación, se procede a diluir más el lecho. El siguiente experimento se realiza bajo las mismas condiciones, pero con un lecho con el 2% de TO_sintético diluido en alúmina. El resultado se muestra en la figura 4.21.

Puesto que se aprecia la existencia de CO y H₂ en la corriente de salida desde el comienzo de la gasificación, se trabaja a partir de ahora con esta dilución.

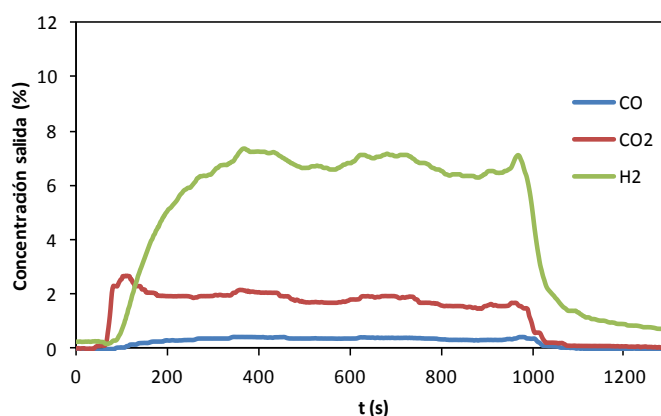


Figura 4.21: Composición de la corriente de salida con respecto al tiempo de un experimento con char de carbón sudafricano a 900 °C utilizando H₂O como agente gasificante con un lecho de 2% de TO_sintético.

4.4.2 Efecto de la temperatura y el agente gasificante en los experimentos con TO_sintético

Se estudia la influencia que la variación de la temperatura ejerce sobre la conversión del char realizando experimentos con char sudafricano y H₂O o CO₂ como agentes gasificante a 900 y a 1000 °C.

Se comparan en las figuras 4.22 y 4.23 los resultados obtenidos al realizar los cambios descritos en la temperatura y el agente gasificante.

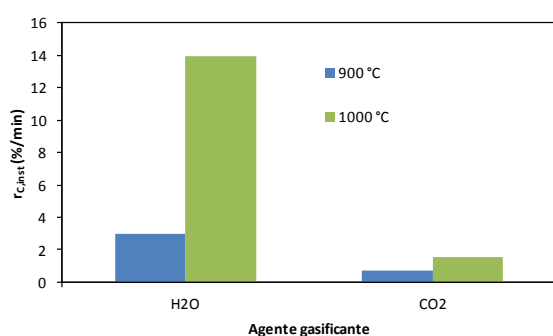


Figura 4.22: Velocidad de conversión instantánea de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O, y CO₂.

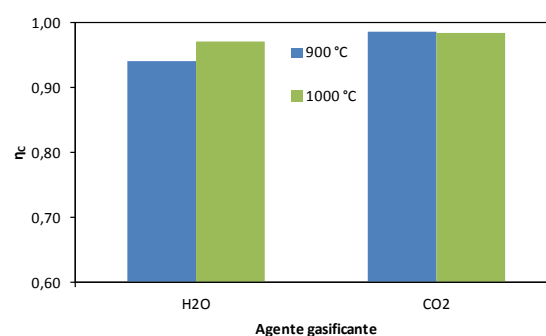


Figura 4.23: Eficacia de combustión de char sudafricano a distintas temperaturas utilizando H₂O y CO₂ como agentes gasificantes.

El aumento de temperatura influye en el experimento aumentando la velocidad de gasificación del char, tanto en los experimentos con H_2O como en los experimentos con CO_2 , y al igual que en los experimentos con los TO anteriores, disminuye cuando el agente gasificante es CO_2 en lugar de H_2O . La diferencia es bastante notable, siendo la velocidad entorno a cinco veces mayor para los experimentos con H_2O para las dos temperaturas probadas.

La eficacia de combustión es mayor cuando el agente gasificante es CO_2 . Esto se debe a que el TO_sintético es muy reactivo también con el CO. A igualdad de condiciones en cuanto a reactividad con CO e H_2 , la η_c es mayor cuando se gasifica con CO_2 porque el flujo de CO es menor que el de $\text{CO}+\text{H}_2$ cuando se gasifica con H_2O . Esto es así ya que la gasificación con CO_2 es más lenta que con H_2O .

4.4.3 Análisis de la muestra de TO_sintético tras operación

En total, se realizaron 19 ciclos oxidación-reducción con TO_sintético, en aproximadamente 25 horas de operación. Se tomaron fotografías de las muestras previamente a la operación y tras los 19 ciclos. mostradas en la figura 4.24:

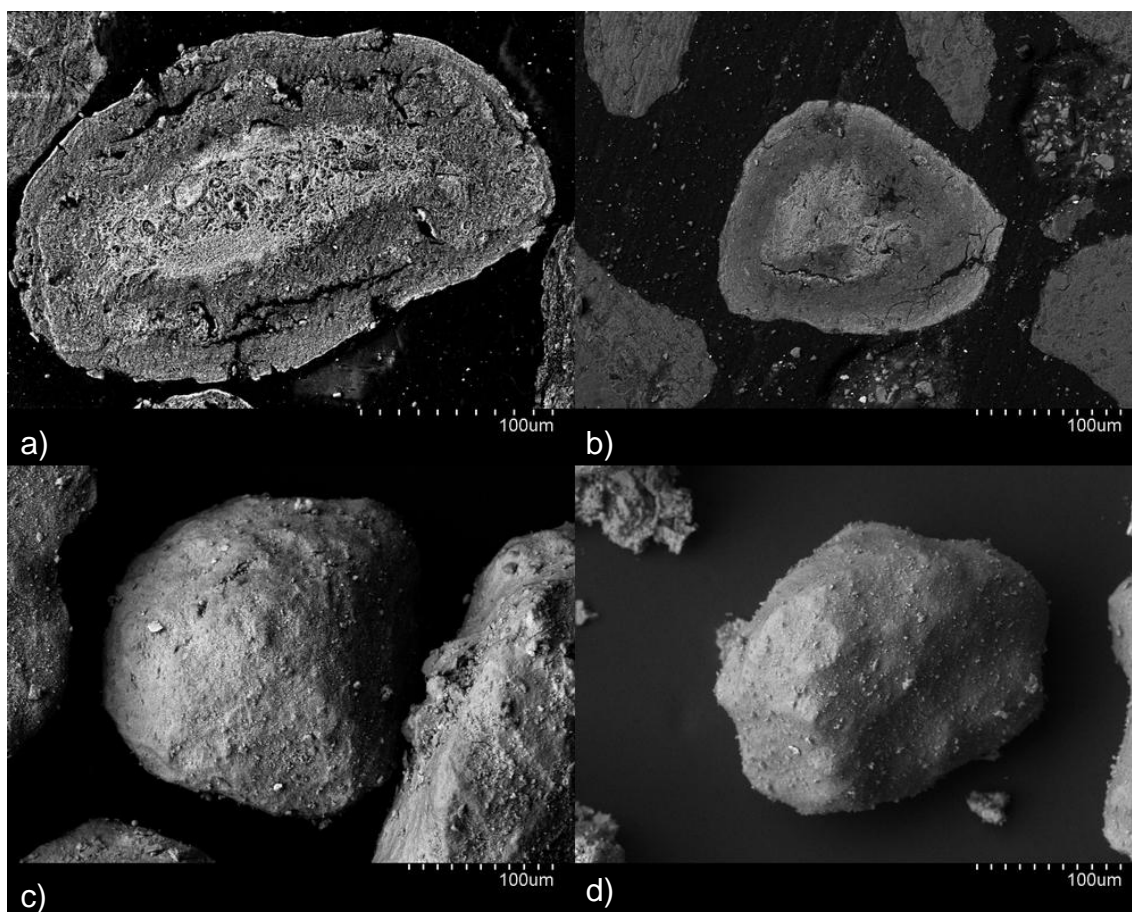


Figura 4.24: Imágenes de las partículas de TO_sintético obtenidas con microscopio SEM. Las figuras a) y b) muestran partículas cortadas y las figuras c) y d) partículas enteras; las figuras a) y c) se tomaron previamente a la combustión y las figuras b) y d) tras 19 ciclos oxidación-reducción.

Examinando las fotografías puede decirse que el TO_sintético es el que menos cambio experimenta de los tres TO. No se aprecia un aumento en la porosidad ni la formación de la capa exterior rica en Fe. Al igual que el TO_mineral, mantiene una composición homogénea.

Se presenta a continuación en la figura 4.25 el análisis EDX elemental realizado sobre la partícula cortada de la figura 4.24 tras los 19 ciclos de operación.

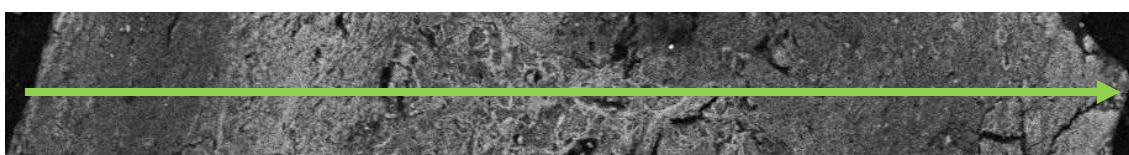
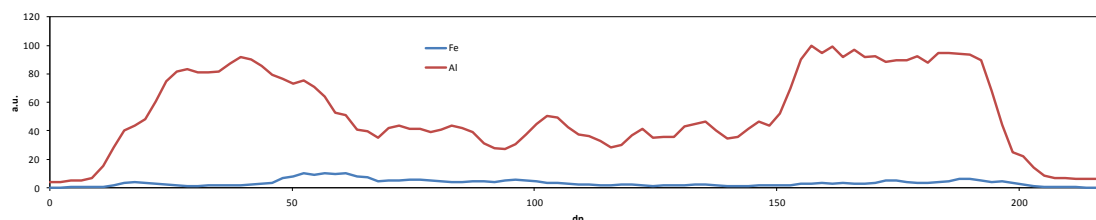


Figura 4.25: Perfil de Fe y Al en una partícula cortada de TO_sintético tras 19 ciclos de operación realizado mediante análisis EDX.

Como puede verse, el TO_sintético tiene una composición homogénea, con una concentración de Al notablemente superior a la de Fe.

No se tuvieron tampoco problemas de aglomeración ni una pérdida de TO por elutriación importante, por lo que el TO_sintético presenta un comportamiento adecuado en cuanto a atricción y aglomeración se refiere.

5 Aplicación al diseño

Los resultados experimentales anteriormente presentados han sido utilizados para calcular el inventario de TO que haría falta tener en el reactor de reducción (m_{FR}) a fin de dimensionar una planta CLC. La planta dispondrá de dos reactores de lecho fluidizado interconectados entre los que se colocará además un sistema de separación de char que devuelve al reactor de reducción parte del carbón que escapa al reactor de oxidación. Se estudiará para cada TO la eficacia de combustión en función del inventario m_{FR} de TO y la eficacia de captura de carbono en función de m_{FR} .

En primer lugar, se estudiará la eficacia de combustión frente al inventario de TO (m_{FR}) en el reactor de reducción. El m_{FR} se calcula mediante la ecuación 21:

$$m_{FR} = \frac{m_{TO}}{\frac{PCI}{C_{fijo}} m_{char} (-r_{C,inst})} \quad (21)$$

Siendo PCI y C_{fijo} el poder calorífico inferior y la fracción de carbono fijo en el carbón utilizado, m_{char} y m_{TO} los valores de masa de char alimentado y de TO en el reactor respectivamente en los experimentos realizados y $(-r_{C,inst})$ es el valor de velocidad instantánea de conversión de char. A fin de ser comparables, todos los experimentos tienen que estar en las mismas condiciones y que los experimentos con distintas diluciones se realizaron a 900 °C, alimentando char de carbón sudafricano y utilizando H₂O como agente gasificante, estas serán las condiciones consideradas. Se obtienen por tanto valores de m_{FR} frente a eficacia de combustión.

A continuación, se muestra en la figura 5.1 la eficacia de combustión en función de los valores de m_{FR} obtenidos para el TO_mineral en lechos diluidos al 2,5%, 5%, 20% y 50%:

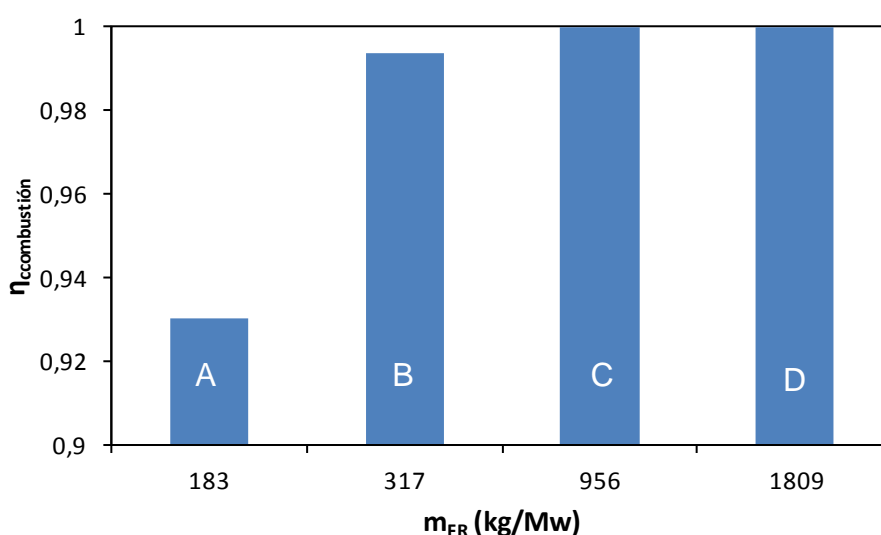


Figura 5.1: Eficacia de combustión en función de los valores obtenidos de m_{FR} a partir de los resultados experimentales en lechos de TO_mineral diluidos al 2,5% (A), 5% (B), 20% (C) y 50% (D) a 900 °C alimentando char sudafricano y utilizando H₂O como agente gasificante.

De igual forma, se opera para los TO_residuo y TO_sintético. En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran los valores de eficacia de combustión frente a los valores de m_{FR} obtenidos experimentalmente para TO_residuo (con un lecho diluido al 50% y otro sin diluir) y TO_sintético (con lechos diluidos al 2% y al 5%) respectivamente.

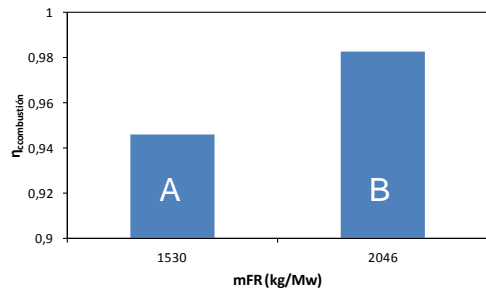


Figura 5.2: Eficacia de combustión en función de los valores obtenidos de m_{FR} a partir de los resultados experimentales en un lecho de TO_residuo diluido al 50% (A) y otro sin diluir (B) a 900 °C alimentando char sudafricano y utilizando H₂O como agente gasificante.

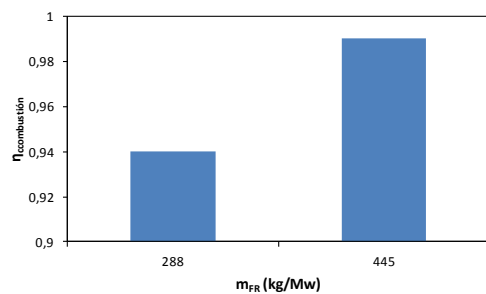


Figura 5.3: Eficacia de combustión en función de los valores obtenidos de m_{FR} a partir de los resultados experimentales en lechos de TO_sintético diluidos al 2% (A) y al 5% (B) a 900 °C alimentando char sudafricano y utilizando H₂O como agente gasificante.

Se observa que para conseguir altas eficacias de combustión son necesarios mayores inventarios. Para alcanzar un mismo valor de eficacia de combustión, los inventarios obtenidos son mayores en el caso del residuo de bauxita, indicando que es menos reactivo que el mineral y transportador sintético.

Seguidamente se calculan valores de eficacia de captura en función del inventario de TO en el reactor de reducción. La eficacia de captura se calcula en función de la conversión de char obtenida en los experimentos mediante la ecuación 22:

$$\eta_{captura} = \frac{X_{C,vol} + X_{C,char} \cdot X_C}{X_{C,fijo}} \quad (22)$$

donde $X_{C,fijo}$ es la fracción de carbono fijo en el carbón utilizado como combustible, $X_{C,vol}$ la fracción de carbono volátil en el carbón, $X_{C,char}$ la fracción de carbono en el char del carbón y X_C la conversión del char. La ecuación que define la conversión de char se obtiene mediante balances de materia al reactor de reducción y al sistema de separación de char [29]. Se muestra en la ecuación 23:

$$X_C = \frac{F_{C,e} - F_{C,AR}}{F_{C,e}} = \frac{F_{TO}(1 - \eta_{CS})}{r_{C,inst} \cdot m_{FR} + F_{TO}(1 - \eta_{CS})} \quad (23)$$

donde $F_{C,e}$ es el flujo molar de carbono en el char alimentado como combustible, $F_{C,AR}$ es el flujo molar de carbono que escapa al reactor de oxidación, F_{TO} es el flujo de TO circulando entre los reactores, $r_{C,inst}$ la velocidad de conversión instantánea de char obtenida experimentalmente, m_{FR} el inventario de TO en el reactor de reducción en kg/MW_{th} y η_{CS} la eficacia del sistema de separación de char.

Se toma como velocidad de conversión instantánea de char aquella que resulta en una mayor eficacia de combustión según lo estudiado previamente para obtener la eficacia de combustión en función de m_{FR} . El valor de flujo de TO entre los dos reactores depende de la relación entre el oxígeno del TO y el combustible, ϕ , y de la capacidad de transporte R_O del TO. Para una relación entre el oxígeno del TO y el combustible $\phi=1,2$ se obtiene que para una planta de 1MW el flujo TO_mineral y TO_residuo es de 4,2 kg/s y de TO_sintético es de 6,8 kg/s.

Tomando como velocidad de conversión instantánea para el TO_mineral la correspondiente al lecho diluido al 50%, pues es el que obtiene una mayor eficacia de combustión, se estudia la eficacia de captura en función de m_{FR} . Se estudiará además, el efecto que la variación de la eficacia del sistema de separación de char tiene sobre la eficacia de captura. Para ello, se realizarán los cálculos para tres eficacias η_{CS} distintas (0%, 50% y 90%). Los resultados se presentan en la figura 5.4:

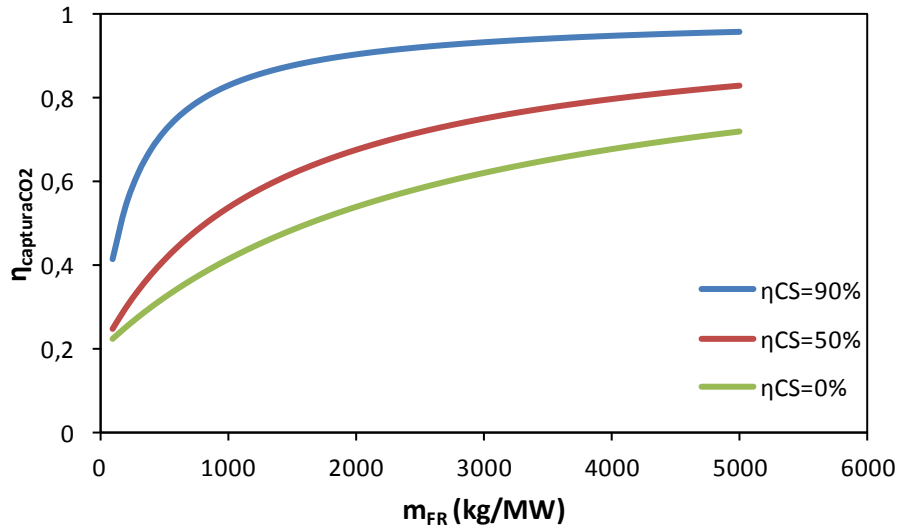


Figura 5.4: Eficacia de captura en función de m_{FR} para tres eficiencias distintas del sistema de separación de char distintas a 900 °C, utilizando H_2O como agente gasificante y alimentando carbón sudafricano como combustible con $TO_{mineral}$.

Se observa que para poder llevar a cabo una captura con una eficiencia alta, es importante tener una eficacia alta en el sistema de separación de char. De ahora en adelante, se hará referencia únicamente a los resultados obtenidos para un valor $\eta_{CS}=0,9$ y será también el valor con el que se realizarán los cálculos posteriores.

En cuanto a la evolución de la eficacia de captura con respecto al m_{FR} , se aprecia un gran crecimiento cuando se aumenta m_{FR} hasta 1000 kg/MW, alcanzando un valor del 80%, y un crecimiento menos importante a partir de este valor, aumentando tan sólo un 10% al pasar de 1000 a 2000 kg/MW, por lo que no es recomendable utilizar inventarios mayores a 1000 kg/MW. Además, de acuerdo a la figura 5.1, la eficacia de combustión aumenta conforme m_{FR} se acerca a 1000 kg/MW, pero deja de hacerlo a partir de este valor. Por lo tanto, 1000 kg/MW es un inventario de TO recomendable cuando se trabaja en estas condiciones con $TO_{mineral}$.

Los resultados obtenidos para $TO_{mineral}$, se muestran en la figura 5.5 junto con los correspondientes a $TO_{residuo}$ y $TO_{sintético}$ con el fin de realizar una comparación entre los tres TO.

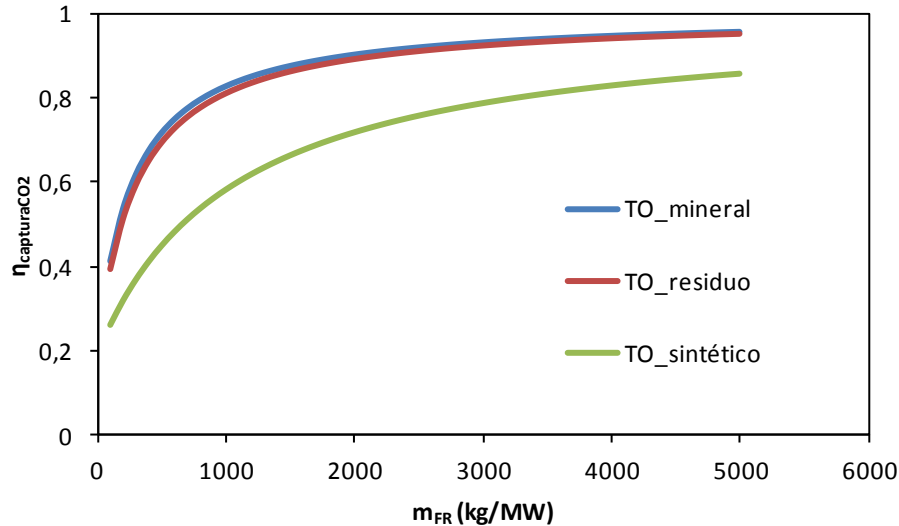


Figura 5.5: Eficacia de captura en función de m_{FR} para los tres TO a 900 °C, utilizando H_2O como agente gasificante y alimentando carbón sudafricano como combustible.

Se puede ver que el TO_residuo presenta un comportamiento muy similar al TO_mineral en cuanto a la evolución de la eficacia de captura frente m_{FR} en las condiciones de operación a las que se ha trabajado. Sin embargo, muestra una disminución de la eficacia de captura cuando m_{FR} disminuye por debajo de 1000 kg/MW, por lo que no sería adecuado trabajar con un inventario de TO inferior a éste. Por otro lado, el TO_sintético presenta unos valores de eficacia de captura muy inferiores que nunca llegan a igualar a los obtenidos con los otros dos TO cuando se trabaja en las condiciones de operación en las que se ha hecho. Estos resultados se corresponden con la diferente capacidad de transporte que presentan los transportadores. Dicha capacidad es similar para el TO_residuo y el TO_mineral, sin embargo es más baja para el TO_sintético. Esto último hace que el valor de F_{TO} para el TO_sintético sea mayor que el de los otros dos transportadores, y por lo tanto, el tiempo de residencia en el reactor de reducción sea menor, lo cual no favorece la gasificación y como resultado, la eficacia de captura es menor.

Finalmente, en las mismas condiciones en las que se obtienen altas eficacias de combustión y considerando el transportador residuo, se compararán los resultados obtenidos en experimentos con distintos tipos de char.

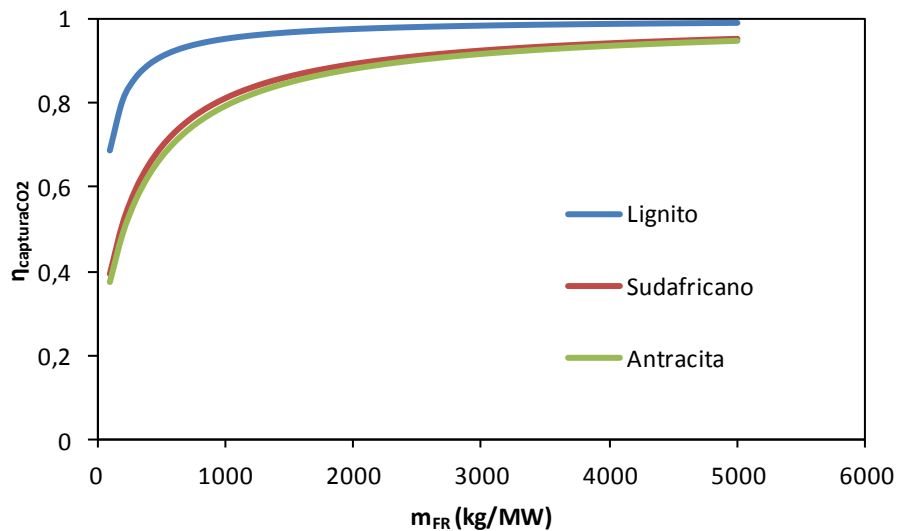


Figura 5.6: Eficacia de captura en función de m_{FR} para el TO_residuo alimentando los tres tipos de carbón a 900 °C, utilizando H₂O como agente gasificante.

En la figura 5.6 se observan resultados similares para el char de antracita y el de carbón sudafricano. Sin embargo, el char de lignito presenta mayores eficacias de captura para el mismo inventario de TO_residuo puesto que es más reactivo que los anteriores y presenta velocidades de gasificación bastante mayores.

5 CONCLUSIONES

- Se han estudiado tres TO basados en Fe: un residuo industrial de la bauxita, una mena de mineral y un transportador sintético. Se han probado en condiciones similares a las existentes en un proceso *iG-CLC*.
- El aumento de la temperatura de operación influye aumentando la velocidad de gasificación del char, y al ser ésta la etapa limitante influye aumentando la eficacia de captura del proceso. Las velocidades de gasificación con H₂O son superiores a las observadas con CO₂ como agente gasificante.
- En general, los TO mostraron una gran efectividad en la conversión de los productos de gasificación utilizando H₂O como agente gasificante, obteniendo eficacias de combustión superiores al 90% en la mayoría de los casos, que disminuyen sin embargo conforme se disminuye el porcentaje de H₂O en favor del CO₂ en la alimentación.
- Se han obtenido velocidades de gasificación muy altas usando char lignito, con valores alrededor de 4 veces superiores a los obtenidos con char sudafricano y char antracita. Los valores obtenidos con char sudafricano y char antracita son similares, siendo ligeramente superiores para el char sudafricano. Se han obtenido altas eficacias de combustión utilizando char lignito tanto con H₂O como con CO₂ como agentes gasificantes.
- No se han observado fenómenos de aglomeración con ninguno de los TO estudiados.
- Se ha estudiado la aplicación al diseño de los resultados obtenidos. El TO_mineral y el TO_residuo presentan una eficacia de captura similar en las condiciones de operación utilizadas, aunque las eficacias de combustión son inferiores. El TO_sintético muestra valores de eficacia de captura notablemente menores para las mismas condiciones de operación, debido a su menor capacidad de transporte.

6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Taylor, F. W. The greenhouse effect and climate change; Rep. Rog. Phys. 54 (1991) 881-918
- [2] IPCC: Cambio climático 2007: Informe de síntesis. (2007) ISBN 92-9169-322-7
- [3] IPCC: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. (2007) ISBN 978 0521 88009-1
- [4] European Commission: EU ENERGY IN FIGURES 2010. (2010) <http://ec.europa.eu/energy/publications/doc/statistics/ext_co2_emissions_by_sector.pdf> [Consulta: 1 nov. 2011].
- [5] IPCC: La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono. (2005) ISBN 92-9169-319-7
- [6] Lyngfelt, A.; Leckner, B.; Mattisson, T. A Fluidized-bed combustion process with inherent CO₂ separation; application of chemical-looping combustion. Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 3101-3113
- [7] Adánez, J.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L.F.; "Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies"; Prog. Energ. Combust. Sci. 38 (2012) 215-282
- [8] Jin, H.; Ishida, M. A new type of coal gas fuelled Chemical-Looping combustion. Fuel 83 (2004) 2411-2417
- [9] Dennis, J.S.; Scott, S.A. In situ gasification of a lignite coal and CO₂ separation using chemical looping with a Cu-based oxygen carrier. Fuel 89 (2010) 1623-1640
- [10] Leion, H.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. The use of petroleum coke as fuel in chemical-looping combustion. Fuel 86 (2007) 1947-1958
- [11] Cuadrat, A.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; de Diego, L.F.; Adánez, J. The use of ilmenite as oxygen-carrier in a 500 W_{th} Chemical-Looping Coal Combustion unit. Int. J. Greenh. Gas. Con. 5 (2011) 1630-1642
- [12] Cuadrat, A.; Abad, A.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Diego, Luis F.; Adánez, J. Effect of operating condition in Chemical-Looping Combustion of coal in a 500 W_{th} unit. Int. J. Greenh. Gas. Con. 6 (2012) 153-163
- [13] Berguerand, N.; Lyngfelt, A. Chemical-Looping Combustion of Petroleum Coke using ilmenite in a 10 kW_{th} unit-High Temperature Operation. Energy. Fuels. 23 (2009) 5257-5268
- [14] Berguerand, N.; Lyngfelt, Design and operation of a 10 kW_{th} chemical-looping combustor for solid fuels-Testing with South African Coal. Fuel 87 (2008) 2713-2726
- [15] Shen, L.; Wu, J.; Xiao, J.; Song, Q.; Xiao, R. Chemical-Looping combustion of biomass in a 10kW reactor with iron oxide as an oxygen carrier. Energy. Fuels. 23 (2009) 2498-2505
- [16] Beal, C.; Epple, B.; Lyngfelt, A.; Adánez, J.; Larring, Y.; Guillemont, A.; Anheden, M. Development of a Metal Oxide Chemical Looping for Coal Fired Power Plants. Proceedings of the 1st International Conference on Chemical Looping. Lyon, France. 2010
- [17] Abad, A.; Adánez, J.; García-Labiano, F.; de Diego, Luis F.; Gayán, P.; Celaya, J. Mapping of the range of operational conditions for Cu-, Fe- and Ni-based oxygen carriers in chemical-looping combustion. Chem. Eng. Sci. 62 (2007) 533-549
- [18] Johansson, M.; Mattisson, T. Investigation of Fe₂O₃ with MgAl₂O₄ for chemical-looping combustion. Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 6978-6987
- [19] García-Labiano, F.; Adánez, J.; de Diego, Luis F.; Gayán, P.; Abad, A. Effect of pressure on the behavior of copper-, iron-, and nickel-based oxygen carriers for chemical-looping combustion. Energ. Fuel. 20 (2006) 26-33
- [20] Jerndal, E.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Thermal analysis of Chemical-Looping combustion. Chem. Eng. Res. Des. 84 (2006) 795-806
- [21] Cho, P.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Defluidization conditions for a fluidized bed of iron oxide-, nickel oxide-, and manganese oxide-containing oxygen carriers for chemical-looping combustion. Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 968-977
- [22] Leion, H.; Jerndal, E.; Steenari, B.M.; Hermansson, S.; Israelsson, M.; Jansson, E.; Johnsson, M.; Thunberg, R.; Vadenbo, A.; Mattisson, T.; Lyngfelt, A. Solid fuels in chemical-looping combustion using oxide scale and unprocessed iron ore as oxygen carriers. Fuel. 88 (2009) 1945-1954
- [23] Xiao, R.; Song, Q.; Song, M.; Lu, Z.; Zhang, S.; Shen, L. Pressurized chemical-looping combustion of coal with an iron-ore based oxygen carrier. Combust. Flame. 157 (2010) 1140-1153

- [24] Snars, K.; Gilkes, R.J.; "Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications"; *Appl. Clay Sci.* (2009) 13-20
- [25] Mendiara, T.; Abad, A.; de Diego, Luis F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Adánez, J. Use of a Fe-based residue from alumina production as oxygen carrier in chemical looping combustion. *Energy Fuels* (2012) dx.doi.org/10.1021/ef201458v
- [26] Gayán, P.; Pans, M.A.; Ortiz, M.; Abad, A.; de Diego, Luis F.; García-Labiano, F.; Adánez, J. Testing of a highly reactive impregnated Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier for a SR-CLC System in a continuous CLC unit. *Fuel. Process. Technol.* 96 (2011) 37-47
- [27] Abad, A.; García-Labiano, F.; de Diego, Luis F.; Gayán, P.; Adánez, J. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO+H₂) for chemical-looping combustion. *Energ. Fuel.* 21 (2007) 1843-1853
- [28] Adánez, J.; Cuadrat, A.; Abad, A.; Gayán, P.; de Diego, Luis F.; García-Labiano, F. Ilmenite Activation during Consecutive Redox Cycles in Chemical-Looping Combustion; *Energ. Fuel.* 24 (2010) 1402-1413
- [29] Cuadrat, A.; Abad, A.; Adánez, J.; de Diego, Luis F.; García-Labiano, F.; Gayán, P.; Prompt considerations on the design of Chemical-Looping Combustion of coal from experimental tests. *Fuel* (2012) doi: 10.1016/j.fuel.2012.01.050

